

a-Si 太陽電池の自己無撞着シミュレーション

著者	鈴木 東
発行年	2017
学位授与大学	筑波大学 (University of Tsukuba)
学位授与年度	2016
報告番号	12102甲第8027号
URL	http://hdl.handle.net/2241/00148204

筑波大学大学院博士課程

数理物質科学研究科博士論文

博士（工学）

a-Si 太陽電池の
自己無撞着シミュレーション

鈴木東

物質創成先端科学専攻

論文要旨

太陽光発電は、再生可能エネルギーの中で、最も現実的なリソースの一つとして期待されている。しかし、発電コストが 30 円/kWh(2007 年)と高く、NEDO の 2030 年での目標値である 7 円/kWh を達成するために、製造コスト削減、効率向上、に対する多くの試みが行われてきた。その手法は、製造コストを下げることに限らず、効率を上げることに限らず、タンデム化や効率悪化要因に対する改善研究などである。量産による製造コスト削減も大変重要である。Si は地殻に豊富にあり枯渇の心配がないこと、高機能デバイスで培われた量産技術があることなどから、多くのメーカーが参入しており、Si 系太陽電池の市場シェアは約 90%(2010 年)ある。効率に関しては、実使用での発電量が最も重要である。現在の太陽電池市場において主である c-Si, a-Si, poly-Si, 薄膜 Si-Tandem, CIGS 各 5kW アレイでの 1 年間の発電量比較試験の結果は、a-Si の発電量が最大であった(産総研 2013)。理由は、実使用時の太陽電池パネル温度 80℃において、太陽電池出力電圧は低下するが、a-Si は、出力悪化が少ないためである。また、a-Si 太陽電池の効率を悪化させる要因の調査報告によると、再結合損失が 27%で 1 番悪いという報告がある(Panasonic 2014)。以上のことから、a-Si のキャリア捕獲生成過程の物理機構の解明は、a-Si 太陽電池の効率向上、さらには、現在の太陽電池市場における発電コスト削減において最も重要な研究課題の 1 つである。

本研究の目的は、a-Si のキャリア捕獲生成過程の物理機構の解明を行うために、a-Si p-i-n 太陽電池のドリフト拡散シミュレーターの構築を行い、シミュレーション結果に基づいた効率向上のための指針を示すことである。本研究で構築したシミュレーターのオリジナル性は、ドリフト拡散法の枠組みの中で、モビリティギャップ内の準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、分布関数に対する輸送方程式に頼らずに、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解いたことにある。この手法により、捕獲生成レートの計算が厳密になった。更に、本研究で開発したエネルギー分解解析法により、捕獲生成レートが p-i-n 構造の I-V 特性に与える影響に対するエネルギーレベル依存性を解析することで、効率向上のための指針を示すことが可能となった。

さらに、Mott のホッピングモデルを取り込むことにより、ホッピング伝導が支配的になる低温から、バンド伝導が支配的になる常温、高温まで広い温度範囲での光伝導率を再現できる太陽電池シミュレーターを構築した。構築したシミュレーターを用いることで、トラップキャリアの非平衡での分布関数の温度特性により、ホッピング伝導が支配的になる低温領域においてサーマルクエンチ (thermal quenching (TQ)) が説明できることを見出した。

本論文の構成は、第 1 章では、多種ある太陽電池のなかで、a-Si 太陽電池に注目した理由と、効率向上のためには、キャリア捕獲生成過程の物理機構の解明は最も重要な研究課題の 1 つであることを述べる。

第 2 章では、自己無撞着ドリフト拡散シミュレーションについて述べる。本シミュレーターのオリジナル性である、ドリフト拡散法の枠組みの中で、モビリティギャップ内の準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解くためのシミュレーションのアルゴリズムを述べる。採用したシミュレーションモデルである、ポアソン方程式と電流連続式、p-i-n 太陽電池構造、光ジェネレーション レートに関しても述べる。

第 3 章では、a-Si キャリア捕獲生成の物理機構について述べる。初めに a-Si の物性、SRH モデルを述べる。次に、シングルトラップでの捕獲生成レートを踏まえ、マルチトラップでの捕獲生成レートに発展させた Simmons と Taylor の方法について述べる。その後、a-Si 太陽電池の捕獲生成プロセスを解明するために、今回考案したエネルギー分解解析法に関して述べる。モビリティギャップ内の捕獲生成レートのエネルギーレベル依存性を調べるため、エネルギーレベル E において、10meV の狭いエネルギー

ギーウィンドーでのみ捕獲生成プロセスが起こることを仮定した。エネルギー分解解析法は、詳細釣り合いにより、各 E の輸送特性への寄与は互いに独立であることに基づいている。DOS は連続しているため、実際の捕獲生成プロセスは、全てのトラップレベルで同時に行われる。そのため、捕獲生成レートの値に関し、エネルギー分解解析法と実際の現象では差異が生じるが、定性的には正しい。エネルギー分解解析法と通常の SRH モデルとの違いは、エネルギー分解解析法では、捕獲生成プロセスにおいて、モビリティギャップ内において、連続した実効的な DOS を考慮していることにある。言い方を変えると、バンドの少数キャリアがトラップに捕えられ消滅するまでの実効的なキャリア寿命(lifetime) τ のエネルギー依存性を考慮している。SRH モデルでは、バンドの少数キャリアがトラップに捕えられ消滅するまでの平均寿命 τ はエネルギーレベルに対して一定としている。

エネルギー分解解析法を用いたI-V特性のエネルギーレベル依存性を調べると、バンド端近くの J_{sc} のエネルギー依存性は大変複雑な舞いを起こすことが分かった。エネルギーレベルがモビリティギャップの中央からバンド端に近づくにつれ J_{sc} は減少するが、あるエネルギーレベルを境に J_{sc} は増加に転じる。その原因は、エネルギーレベルに対する、電子とホール捕獲レートと生成レートのバランスと準位の大きさに依ることが分かった。モビリティギャップの中央付近では、電子、ホールの生成プロセスは、捕獲プロセスと比較し、ほとんど無視できる程度に小さく、準位に捕獲された電子とホールは、すぐに再結合する。強い非平衡状態である。このエネルギー帯では、準位の分布関数はフラットになるため、準位の大きさが再結合電流を変える。エネルギーレベルがバレンスバンドバンドに近づくに伴い、バンドテールはエクスポネンシャル的に増加するので、再結合電流は増加し、 J_{sc} は減少する。電子の生成レートは、生成レートにおける指数関数項 $\exp\left(\frac{E_V-E}{k_B T}\right)$ による効果と、バンドテールがエクスポネンシャル的に増加する効果の積で、単調急速に増加する。それに伴い再結合電流は減少し、 J_{sc} は回復する。バレンスバンドバンド近傍では、ホールの捕獲レートと生成レートは、ほとんど釣り合いが取れた熱平衡状態にかなり類似した擬熱平衡状態になっている。詳細釣り合いの条件により、ホールの捕獲レートと生成レートとの間のわずかな差異は、電子の捕獲レートとバランスする。エネルギーレベルがモビリティギャップの中央からコンダクションバンドに近づく場合に関しても同様である。効率向上のための指針は下記のとおりである。分布関数の擬フェルミレベルである E_{fnt} と E_{ftp} 付近間のバンドテール、および、深い準位の状態密度を小さくする工夫を行うことが最も効果があると考えられる。コンダクションバンドと E_{fnt} との間、および、バレンスバンドと E_{ftp} との間の準位は効率を悪化させる効果は小さい。バンドテールに対しては、状態密度を小さくすることは難しいと思われるが、深い準位の状態密度に関しては、水素ドーピングによるトラップ濃度の縮小は、バンドテール以下まで小さくすることが効果的である。

第4章では、a-Si 光伝導率のサーマルクエンチ(thermal quenching (TQ))の物理機構に関して述べる。a-Si:H の光伝導率に関し、200K 付近のある温度領域において、正の温度特性から負の温度特性に転じる温度領域が存在することが多くの論文で報告されている。この光伝導率の負の温度特性のことをサーマルクエンチと呼ぶ。この現象の物理機構の説明に関し、Tran は、バンドテールよりも深い準位の方が捕獲断面積は大きいことを仮定し、熱励起でバンドに上がったバンドテールのキャリアが深い準位に捕獲されることにより、バンドキャリア濃度が負の温度特性を持つために生じる現象であると述べている。しかし、結論において、サーマルクエンチの実験結果と定量的に一致させるためには、準位にトラップされたキャリアのホッピングで説明する必要があると述べている。本研究では、第2章で述べた、モビリティギャップ内の準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解いたドリフト拡散シミュレーターに、Mott のホッピングモデルを取り込むことにより、ホッピング伝導が支配的になる低温から、バンド伝導が支配的になる常温、高温まで広い温度範囲で光伝導率を計算できる太陽電池シミュレーターを構築した。その結果、

トラップキャリアの非平衡での分布関数の温度特性により、サーマルクエンチが説明できることを初めて見出した。その概要は以下のとおりである。低温ではホッピングキャリアの光伝導率が、バンドキャリアの光伝導率より支配的に観測される。ホッピング伝導が顕著になるコンダクションバンド端付近のエネルギーが高い領域では、トラップ電子の分布関数はステップ状となり、しかも、低温の方が高温より分布関数が大きくなることを見出した。そのため、負の光伝導率特性になる。温度が上昇し、正の温特を持ったバンドキャリアの光伝導率が支配的になると、光伝導率の温特は負から正に変わる。以上により、下に凸の光伝導率の温度特性になる。

第5章では、本研究で得られた結論をまとめる。

本研究では、a-Si p-i-n 太陽電池に対し、ドリフト拡散法の枠組みの中で、トラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解くことで、捕獲生成レートの計算を厳密にしたデバイスシミュレーターを構築し、本研究で開発したエネルギー分解解析法により、捕獲生成レートが I-V 特性に与える影響に関するエネルギーレベル依存性を明らかにした。その結果、捕獲生成プロセスに対する効率向上のための指針を示すことが可能となった。さらに、Mott のホッピングモデルを取り込むことにより、ホッピング伝導が支配的になる低温から、バンド伝導が支配的になる常温、高温まで広い温度範囲で計算できる太陽電池シミュレーターを構築した。その結果、トラップキャリアの非平衡での分布関数の温度特性により、ホッピング伝導が支配的になる低温領域においてサーマルクエンチが説明できることを初めて見出した。

目次

第1章 序論	6
1.1 研究の背景	6
1.2 研究の目的	10
第2章 自己無撞着ドリフト拡散シミュレーション	11
2.1 シミュレーションモデル	11
2.1.1 ポアソン方程式と電流連続式	11
2.1.2 p-i-n 太陽電池構造	14
2.1.3 光ジェネレーション	14
2.2 シミュレーションのアルゴリズム	17
2.2.1 シミュレーションのアルゴリズム	17
2.2.2 シミュレーションの境界条件	19
第3章 a-Si キャリア捕獲生成の物理機構	20
3.1 a-Si の物性	20
3.1.1 a-Si の状態密度	20
3.1.2 シミュレーションパラメータ	23
3.2 捕獲生成プロセス	25
3.2.1 捕獲生成プロセス	25
3.3 分布関数	26
3.3.1 熱平衡状態	26
3.3.2 非平衡状態	28
3.3.3 分布関数の特徴Ⅰ：熱平衡状態	29
3.3.4 分布関数の特徴Ⅱ：トラップレベルがバンド端から遠い場合	29
3.3.5 分布関数の特徴Ⅲ：トラップキャリアの擬フェルミレベル	30
3.4 マルチトラップの捕獲生成モデル	32
3.4.1 Simmons と Taylor のモデル	32
3.5 a-Si p-i-n ダイオードでの分布関数	34
3.5.1 非平衡状態での分布関数	34
3.6 太陽電池特性	36
3.6.1 シミュレーション条件	36
3.6.2 p-i-n 太陽電池特性の i 層厚依存性	37
3.6.3 p-i-n 太陽電池の内部特性	46
3.7 エネルギー分解解析	49
3.7.1 エネルギー分解解析方法	49
3.7.2 エネルギー分解解析法と SRH モデルとの違い	50
3.7.3 I-V 特性のトラップエネルギーレベル依存性	51
3.7.4 深い準位の状態密度の大きさ依存性	60
3.7.5 J_{sc} が最小値を示すエネルギーレベルの変動	62

第4章	a-Si 光伝導率のサーマルクエンチの物理機構	63
4.1	サーマルクエンチの研究背景	63
4.1.1	サーマルクエンチの研究背景	63
4.2	ホッピングモデル	64
4.2.1	ホッピングモデル	64
4.2.2	ホッピングシミュレーションパラメータ	65
4.3	光伝導率の温度特性	66
4.3.1	光伝導率の温度特性	66
第5章	まとめ	70

第1章 序論

1.1 研究の背景

地球温暖化対策として、化石燃料によるエネルギー源から、他のエネルギー源への移行が世界的に進められている。図 1.1.1 は、各種エネルギーに対し、 CO_2 排出量と発電コストに關しての比較した図である。 CO_2 排出量が低く発電コストが安い順番は、原子力、風力、太陽光である。しかし、原子力発電は、放射性廃棄物の処理の問題、福島第一原子力発電所での事故（40 兆円以上の損失）、チェルノブイリ原子力発電所での事故（直接的な死者 9,000 人）、戦争、テロ 発生時などのことを考えると、安全、経済的損失の点で大きなリスクを持っている。そのため、原子力発電推進の見直しが行われており、ドイツでは、2022 年、ベルギーでは 2025 年 全廃する方向で進んでいる。そのため、再生可能エネルギーがより強く推進されている。

その中で、太陽光発電の期待は大きい。その理由は、地球上に到達する太陽光のエネルギー量は $1kW/m^2$ であり、地球全体に降り注ぐ太陽エネルギーを 100%変換できると仮定した場合、世界の年間消費エネルギーを、わずか 1 時間弱でまかなうことができるほど巨大なエネルギーである [1]。しかも、太陽光発電は静か、景観を損なわない、地球上のどこでもエネルギーを簡単に確保できることから、住居地に設置できる中小規模の分散型のエネルギー源として研究されている[2]。短所は、発電コストが高いことである。30 円/kWh (2007 年)であり、NEDO の 2030 年での目標値である 7 円/kWh にするために、製造コストを下げる、効率を上げる、試みが行われてきた。その手法は、製造コストを下げることに關しては薄膜化、効率を上げることに關しては、タンデム化、効率悪化要因に対する改善研究などである。

図 1.1.2 は、2010 年の太陽電池市場シェアを示したグラフである。Si 系太陽電池は 88%を占めている。多くのメーカーが Si 系太陽電池を製造している理由は、Si は地殻中に大量に存在しており将来における資源不足の心配がないこと、高機能半導体デバイスで量産技術が確立されており、その技術を太陽電池に展開することは容易であること、限られた面積で必要な電力を得るために、実使用時の効率の高さが重要視されている、などが考えられる。

近年の太陽電池の効率の研究レベルの報告は以下のとおりである。結晶 Si (c-Si) 太陽電池に關しては、2000 年以降 25.0%で一定のままである (National Renewable Energy Laboratory (NREL) 作成の研究報告での太陽電池の効率の年次推移[3])。c-Si の薄膜化である microcrystalline Si (μ c-Si:H) 太陽電池 [4-5] の研究レベルでの効率は、10.9% [5] である。アモルファス Si 太陽電池は、single junction で 9.6% [6] である。最近では、効率を上げるためにタンデム型の研究 [7-8] が盛んに行われている。a-Si:H/ μ c-Si:H tandem solar cells での効率は 12.63% [8] である。結晶シリコンとアモルファスシリコンをうまく組み合わせると、結晶シリコンだけの時よりも省資源で性能を上げることができる。三洋電気（現在：Panasonic）が開発した HIT (Heterojunction with Intrinsic Thin layer) [9-10] は、最近では 25.6% [10] に達し c-Si を上回っている。HIT は、図 1.1.3 に示したように、n 型 c-Si (200 μ m) を a-Si (i 層と p 層で 10nm, i 層と n 層で 20nm) で挟み込んだ構造である。結晶構造・物性共に全く異なるもの同士を接合すると、接合面での欠陥が同一結晶構造のもの同士を接合した場合よりも減少することが知られている。熱拡散処理の温度に關して、結晶 Si では 900°C 必要であることがセルを反らせるために薄くできない問題がある。それに対し、アモルファスは 200°C で良いため薄膜化し易い。また、i 型 a-Si を挿入することで、ヘテロ界面での再結合電流を抑制している。これらのことが高効率の HIT を生み出した。

Si のコストが高いことから、Si を用いない化合物半導体太陽電池セルの研究も行われてきた。CdTe

太陽電池の研究レベルでの効率は、18.0% [11]である。猛毒である Cd を用いないCu(In,Ga)Se₂ (CIGS)太陽電池 [12-14]の研究レベルでの効率は、18.3% [12]である。しかし、Cu, In, Ga は2050年において、資源不足が見積もられており、大量に太陽電池を生産するには適していない。

実験室での室温による太陽電池の効率は、前述したとおりである。しかし、屋外で実際に使用される場合は、太陽電池アレイの温度は80℃程になり、室温での結果とは異なる。図1.1.4は、屋外に設置された太陽電池アレイの年間発電量実測結果である（産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センターレポート 2013年 [15]）。測定は、現在、市場でのシェアが高い、単結晶(c-Si)、多結晶(poly-Si)、薄膜シリコン多接合(薄膜 Si-Tandem)、CIGS、アモルファスシリコン(a-Si) 各5kWの屋外設置太陽電池アレイに対して行われた。結果は、年間発電量は、a-Si 太陽電池アレイが最大であった。月別発電量をみると、a-Si は、5月から10月の太陽高度が高いときの発電量はトップ、12月、2月、3月の太陽高度が低いときの発電量は、ほぼ最下位である。その理由は、一般的に太陽電池の特性は、温度上昇とともに解放電圧 V_{oc} の低下により効率が低下する。25℃/80℃比較で20%程低下する。しかし、a-Si では、その低下が小さいため、実使用条件での年間発電量はトップになった。以上のことから、a-Si は、a-Si 太陽電池、および HIT 太陽電池の一部としても、現在の市場を占めている太陽電池の中では、最も有望と考えられる。

次に、a-Si を用いた太陽電池の効率を悪化させている要因について述べる。図1.1.5は、HIT 太陽電池での損失内訳に関する Panasonic のレポートである[16]。再結合損失は、内部抵抗、反射・透過と並んで27%を占めており、効率を悪化させている一番大きな要因の1つであることが分かる。

以上のことから a-Si のキャリア捕獲生成過程の物理機構の解明は、a-Si 太陽電池の効率向上、さらには、太陽光発電の発電コスト削減において最も重要な研究課題の1つであると考えられる。

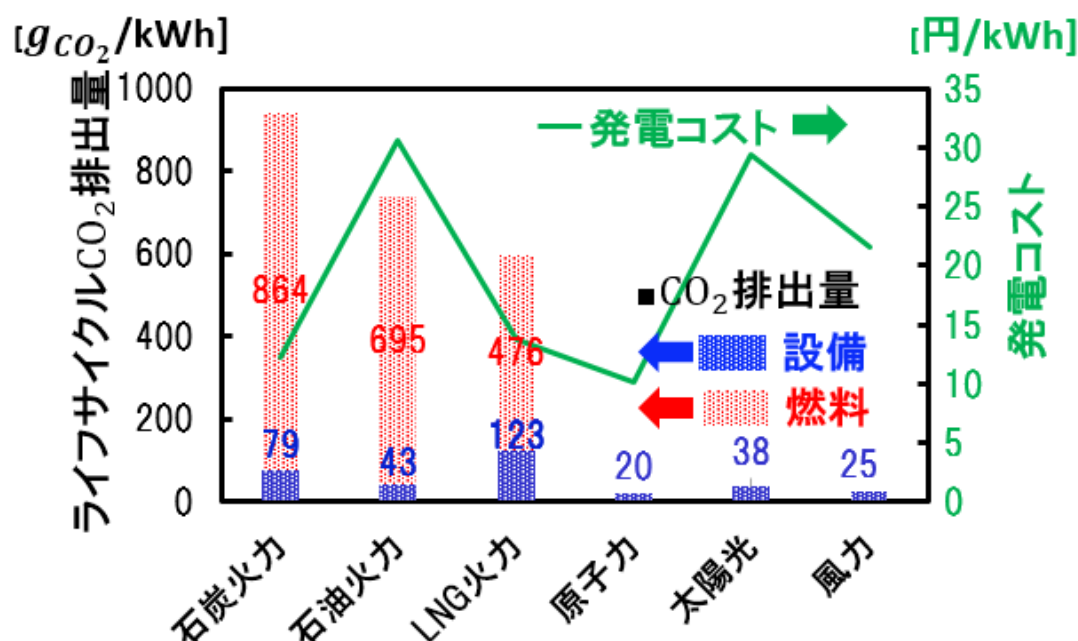


図 1.1.1 各種エネルギーに対し、CO₂排出量と発電コストに関する比較図。CO₂排出量が低く発電コストが安い順番は、原子力、風力、太陽光である。（関西電力 2007 年）

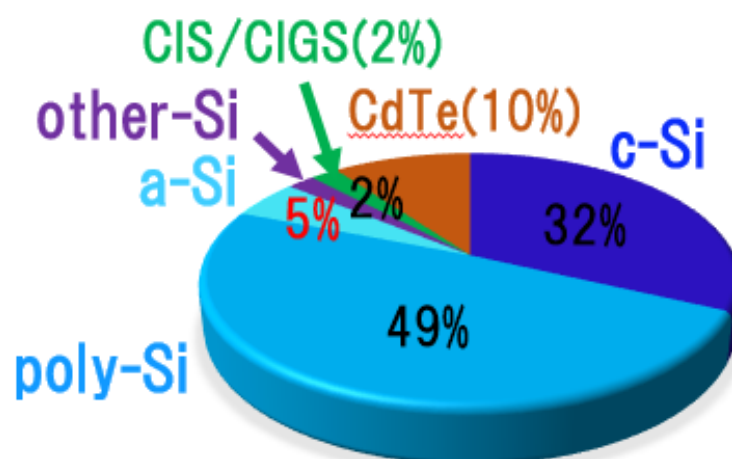


図 1.1.2 2010 年の太陽電池市場シェアを示した図。Si 系太陽電池は 88%を占めている。
(太陽電池市場フォーカスレポート 2010)

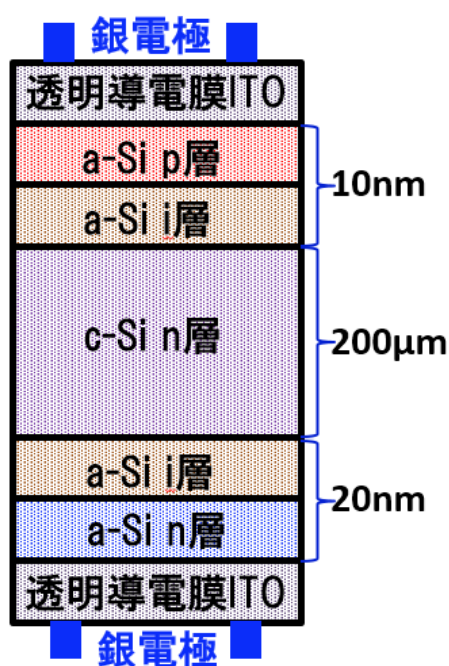
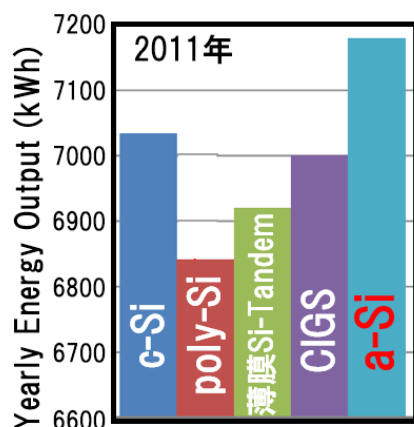


図 1.1.3 HIT 太陽電池の構造を示した図。アモルファスと結晶のように、結晶構造・物性共に全く異なるものを接合すると、接合面での欠陥を減少することが知られている。熱拡散処理の温度は、アモルファスは 200℃で良いため薄膜化し易い。i 型 a-Si を挿入することで、ヘテロ界面での再結合電流を抑えている。

・太陽電池アレイの年間発電量



・太陽電池アレイの月別発電量

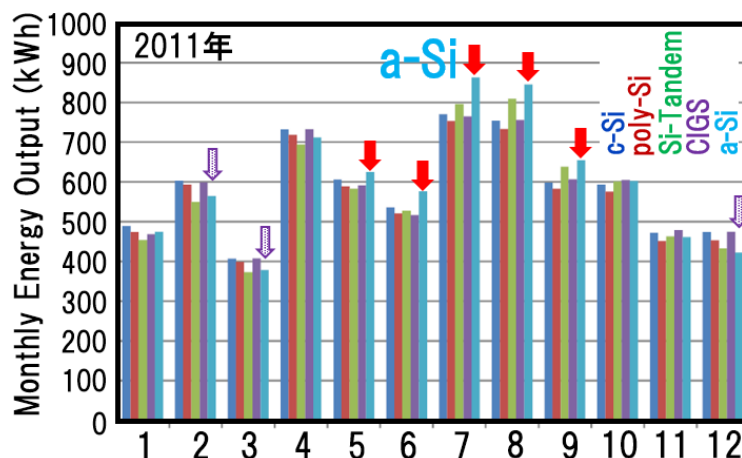


図 1.1.4 屋外に設置された太陽電池アレイの年間発電量実測結果を示した図。単結晶(c-Si)、多結晶(poly-Si)、薄膜シリコン多接合(薄膜 Si-Tandem)、CIGS、アモルファスシリコン(a-Si) 各 5kW の太陽電池アレイでの比較。結果は、年間発電量は、a-Si 太陽電池アレイが最大。月別発電量は、a-Si は、5 月から 10 月の太陽高度が高いときの発電量はトップ、12 月、2 月、3 月の太陽高度が低いときの発電量は、ほぼ最下位である。その理由は、一般的に太陽電池の特性は、温度上昇とともに解放電圧 V_{oc} の低下により効率が低下するが、a-Si では、その低下が小さいため、実使用条件での年間発電量はトップになった。a-Si 太陽電池は、現在の市場を占めている太陽電池の中では、最も有望と考えられる。(産業技術総合研究所 太陽光発電工学研究センターレポート 2013 年)

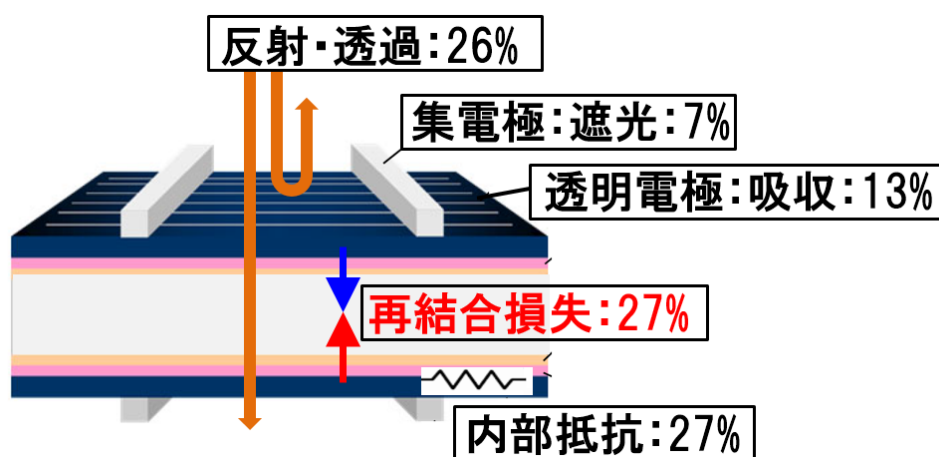


図 1.1.5 HIT 太陽電池での損失内訳を示した図。再結合損失は、内部抵抗、反射・透過と並んで 27% を占めており、効率を悪化させている一番大きな要因の 1 つである。(Panasonic Technical Journal (2014))

1.2 研究の目的

現在の太陽電池市場においては、a-Si は、a-Si 太陽電池、および HIT 太陽電池の一部としても最も有望な材料である。また、a-Si 系太陽電池の効率向上のためには、a-Si のキャリア捕獲生成過程の物理機構の解明は、重要研究課題の 1 つである。

以上の背景を踏まえ、本研究の目的は以下のとおりである。

第一の目的は、a-Si p-i-n 太陽電池のドリフト拡散シミュレーターを構築することである。ドリフト拡散法の枠組みの中で、モビリティギャップ内の準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、分布関数に対する輸送方程式に頼らずに、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解くことにより、準位での捕獲生成プロセスの厳密な解析を行うことができる。

第二の目的は、キャリア獲生成過程の物理機構の解明を行うことである。モビリティギャップ内の捕獲生成レートのエネルギーレベル依存性を、エネルギー分解して、どのエネルギーレベルが太陽電池の I-V 特性に最も影響を及ぼしているかを解析する。

第三の目的は、効率向上のための指針を示すことである。エネルギー分解解析によるモビリティギャップ内のバンドテールと深い準位の効率への影響の解析を行い、効率向上のための指針を示す。

さらに、第四の目的として、第一の目的で構築したシミュレーターに、Mott のホッピングモデルを取り込むことにより、ホッピング伝導が支配的になる低温から、バンド伝導が支配的になる常温、高温まで広い温度範囲で光伝導率を計算できる太陽電池シミュレーターを構築する。第一の目的で得られた非平衡での分布関数を用いることにより、光伝導率の負の温度特性(サーマルクエンチ (thermal quenching (TQ)))の物理機構を解析する。

本論文の構成は以下のとおりである。本序論に引き続き、第 2 章で自己無撞着ドリフト拡散シミュレーションの構築に関し詳細説明を行う。第 3 章では、a-Si キャリア捕獲生成の物理機構を議論する。第 4 章では、a-Si 光伝導率のサーマルクエンチの物理機構を議論する。最後に第 5 章で本研究の結論をまとめる。

第2章 自己無撞着ドリフト拡散シミュレーション

2.1 シミュレーションモデル

2.1.1 ポアソン方程式と電流連続式

図 2.1.1.1 は、ドリフト拡散シミュレーションの概略を示した図である。ドリフト拡散法は、ポアソン方程式とキャリア輸送方程式とで構成されている[17-19]。キャリア輸送方程式は、電子電流連続式とホール電流連続式とで構成されている。ポアソン方程式により静電ポテンシャル ϕ を求める。求められた ϕ は、キャリア輸送方程式にフィードバックする。電子電流連続式とホール電流連続式とでそれぞれ、バンドの電子濃度 n 、バンドのホール濃度 p を求める。求められた n, p は、ポアソン方程式にフィードバックする。このようなイタレーションテクニックにより ϕ, n, p が収束するまで計算する。

ポアソン方程式は以下に表す。1次元で扱っているのは、面積の広い配線を仮定しており、端の効果は無視できるためである。

$$\frac{d^2\phi}{dx^2} = -\frac{q}{\epsilon}(p - n + p_t - n_t + N_D^+ - N_A^-) \quad (2.1.1.1)$$

ϕ は、静電ポテンシャル、 q は素電荷、 ϵ はシリコンの誘電率、 N_D^+ , N_A^- はイオン化したドナー、アクセプターの濃度である。 n_t , p_t は、準位にトラップされた電子、ホール濃度である。

$$n_t = \int_{E_V}^{E_C} dE g_{tot}^A(E) f^A(E) \quad (2.1.1.2)$$

$$p_t = \int_{E_V}^{E_C} dE g_{tot}^D(E) (1 - f^D(E)) \quad (2.1.1.3)$$

ここで、アクセプターライクのDOSの総計 $g_{tot}^A(E)$ は、 $g_{tot}^A(E) = g_T^A(E) + g_D^A(E)$ で定義する。 E_C と E_V とは、それぞれ、conduction band(CB)とvalence band(VB)のエネルギーレベルである。 $g_T^A(E)$ は、アクセプターライク・バンドテールのDOS、 $g_D^A(E)$ は、アクセプターライク・深い準位のDOSである。 $f^A(E)$ は、アクセプターライク・準位にトラップされた電子の分布関数である。同様に、ドナーライクのDOSの総計 $g_{tot}^D(E)$ は、 $g_{tot}^D(E) = g_T^D(E) + g_D^D(E)$ で定義する。 $g_T^D(E)$ は、ドナーライク・バンドテールのDOS、 $g_D^D(E)$ は、ドナーライク・深い準位のDOSである。 $1 - f^D(E)$ は、ドナーライク・準位にトラップされたホールの分布関数である。図2.1.1.2に n_t の例を示した。

電子とホールに対しての電流連続式は以下のようになる。

$$\frac{\partial n}{\partial t} - \frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = G - r_{aA} + r_{bA} - r_{aD} + r_{bD} \quad (2.1.1.4)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} + \frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G - r_{cA} + r_{dA} - r_{cD} + r_{dD} \quad (2.1.1.5)$$

J_n と J_p はそれぞれ電子とホールとの電流密度である。 G は、光照射による、単位体積当たりの電子・ホールペア生成レートである。 r_{a^A} , r_{b^A} , r_{c^A} , r_{d^A} はアクセプターライク・準位に対する電子/ホールの捕獲生成レート、 r_{a^D} , r_{b^D} , r_{c^D} , r_{d^D} はドナーライク・準位に対する電子/ホールの捕獲生成レートである（図2.1.1.3）。捕獲生成レートに関しては3.2章で述べる。

安定状態においては、 $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ より、電子とホールに対しての電流連続式は以下ようになる。

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = G - r_{a^A} + r_{b^A} - r_{a^D} + r_{b^D} \quad (2.1.1.6)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G - r_{c^A} + r_{d^A} - r_{c^D} + r_{d^D} \quad (2.1.1.7)$$

電流密度は、ドリフト電流と拡散電流との和で与えられる。 $\frac{d\psi}{dx}$ は電場でドリフト電流の駆動力、 $\frac{dn}{dx}$ は濃度勾配で拡散電流の駆動力である。

$$J_n = -q\mu_n n \frac{d\psi}{dx} + qD_n \frac{dn}{dx} \quad (2.1.1.8)$$

$$J_p = -q\mu_p p \frac{d\psi}{dx} - qD_p \frac{dp}{dx} \quad (2.1.1.9)$$

ここで、 μ_n (μ_p) と D_n (D_p) は、CB(VB)の電子（ホール）のモビリティと拡散係数である。アインシュタインの関係式を用いて、拡散係数はモビリティで置き換える。

$$D_n = \frac{k_B T}{q} \mu_n \quad (2.1.1.10)$$

$$D_p = \frac{k_B T}{q} \mu_p \quad (2.1.1.11)$$

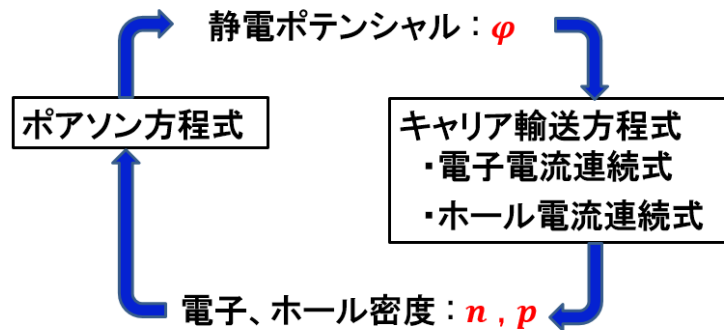


図 2.1.1.1 ドリフト拡散シミュレーションの概略図。ドリフト拡散法は、ポアソン方程式とキャリア輸送方程式とで構成されている。キャリア輸送方程式は、電子電流連続式とホール電流連続式とで構成されている。

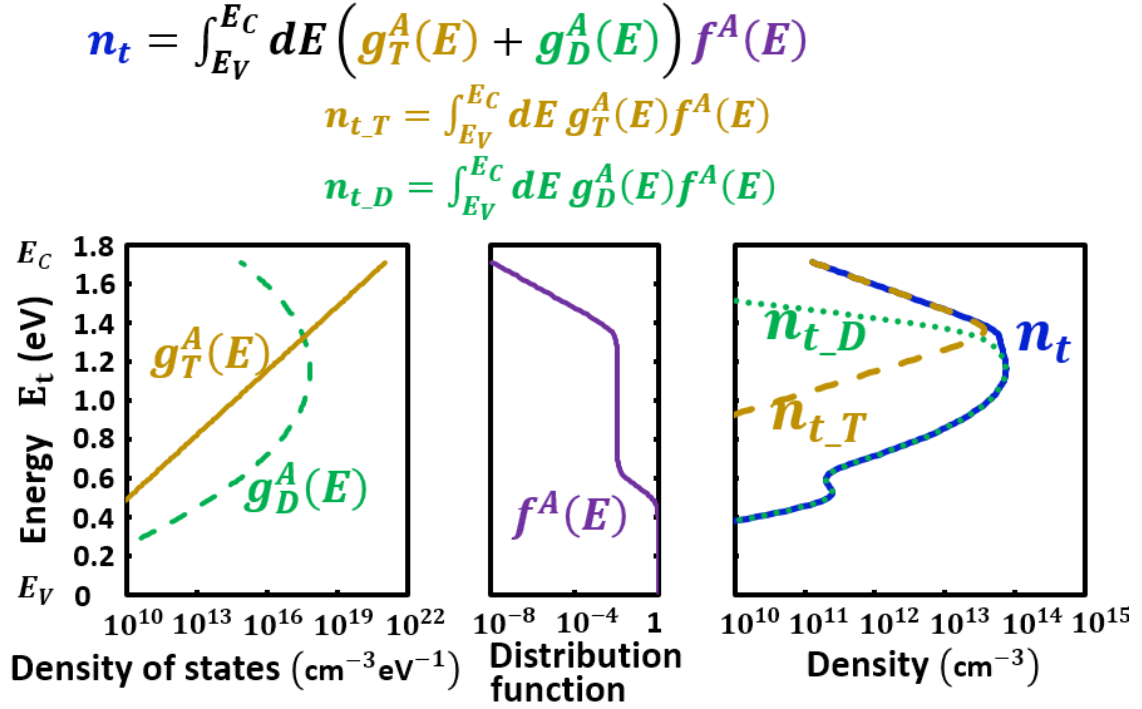


図 2.1.1.2 準位にトラップされた電子 n_t を示した図。 n_{t_T} はバンドテールにトラップされた電子。 n_{t_D} は深い準位にトラップされた電子。

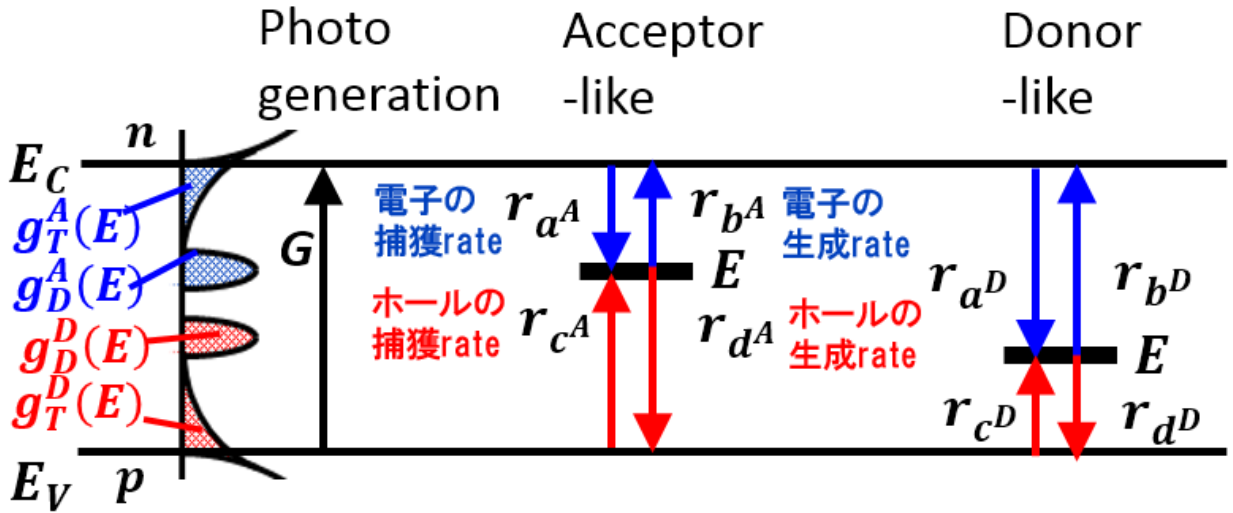


図 2.1.1.3 ドリフト拡散シミュレーションの電流連続式で用いている各種レートを示した図。 G は、光照射による、単位体積当たりの電子・ホールペア生成レートである。 r_a^A , r_b^A , r_c^A , r_d^A はアクセプターライク・準位に対する電子/ホールの捕獲生成レート、 r_a^D , r_b^D , r_c^D , r_d^D はドナーライク・準位に対する電子/ホールの捕獲生成レートである。

2.1.2 p-i-n 太陽電池構造

本研究で用いた p-i-n 太陽電池構造を図 2.1.2.1 に示す。光子は p 層の上から注入し、 n 層の底に達すると全反射し、セル内を往復する。 p 層と n 層の役割は、ドリフト電流のドライブフォースである内部電場を作ることである。 p 層と n 層の厚さは、空乏層が電極に到達しない厚さとして 50nm を設定した。発電のほとんどは i 層で行う。発電が十分に行われるように 500nm とした。詳細は 3.6 章に示した。ドリフト拡散シミュレーションにおいては、デバイス長 X 方向に対し、10nm 間隔のメッシュに区切った格子点上で計算を行っている。

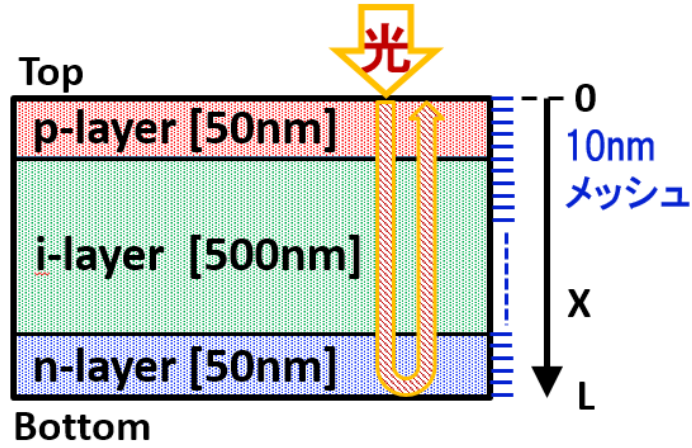


図 2.1.2.1 p-i-n 太陽電池の構造図。光子は p 層の上から注入し、 n 層の底に達すると全反射し、セル内を往復する。 p 層と n 層の厚さは 50nm。発電のほとんどを行う i 層の厚さは 500nm とした。デバイス長 X 方向に対し、10nm 間隔のメッシュに区切り計算を行っている。

2.1.3 光ジェネレーション

光照射による単位体積当たりの電子・ホールペア生成レート G は、 x 位置 (図 2.1.2.1 参照) 依存性があり、次のように表せる [18, 20, 21]。

$$\begin{aligned} G(x) &= \int_{E_g}^{\infty} dE I_S(E) \alpha(E) (e^{-\alpha(E)x} + e^{-\alpha(E)(2L-x)}) \\ &= \alpha (e^{-\alpha x} + e^{-\alpha(2L-x)}) \Phi \end{aligned} \quad (2.1.3.1)$$

$$\Phi = \int_{E_g}^{\infty} I_S(E) dE \quad (2.1.3.2)$$

$$I_S(E) = \frac{2\pi}{h^3 C^2} \frac{X f_s E^2}{\exp\left(\frac{E}{k_B T_S}\right) - 1} \quad (2.1.3.3)$$

$\alpha(E)$ は、光子エネルギー E での吸収係数であり、Hack と Shur が行った近似に従いエネルギー依存性を持たないことを仮定している。Lはセルの p-i-n 全厚さである。 $I_s(E)$ は入射光子・フラックスのエネルギー密度スペクトル($1/Jsm^2$)で黒体輻射で表す。h はプランク定数, c は光速, $T_s=5777K$ は太陽表面温度, Xは集光倍率で本研究ではX=1 と 3.6 を使い分けている。 $f_s=1/46050$ は太陽に対する立体角である。光路は、基本的には Hack と Shur が行ったように1往復を仮定しているが、光子吸収量を多くして電子・ホール生成レートを多くした考察を行いたい場合は、光がm回往復した場合の電子・ホールペア生成レートである、式(2.1.3.4)を用いた。X=0, X=L のデバイス端で光が反射する際の損失は無いことを仮定している。

$$G(x) = \alpha \Phi \sum_{n=1}^m (e^{-\alpha(2(n-1)L+x)} + e^{-\alpha(2nL-x)}) \quad (2.1.3.4)$$

図 2.1.3.1 は太陽光スペクトルである[22]。大気圏外の AM0 太陽光スペクトルは、プランク分布により近似できる。本研究では、この黒体輻射スペクトルを用いている。(太陽電池の効率を重視した評価を行う場合は、大気を通過した太陽光スペクトルである AM1.0、AM1.5 を一般的に用いる)

式(2.1.3.1)で表せる $G(x)$ のシミュレーション結果を、図 2.1.3.2 に示す。シミュレーションパラメータは、第 3.1.2 章の表 3.1.2.1 参照。吸収係数 $\alpha=1 \times 10^4 \text{ (cm}^{-1}\text{)}$ では、 $G(x)$ の X 位置に対する差は小さい。

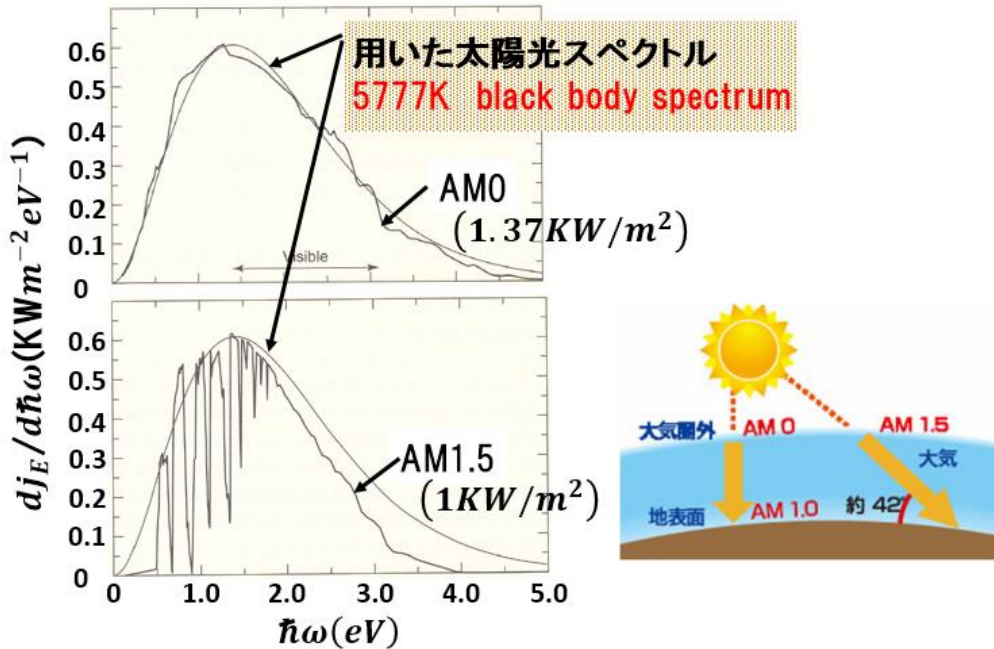


図 2.1.3.1 太陽光スペクトルを示した図。本研究では、黒体輻射スペクトルを用いている。大気圏外の AM0 太陽光スペクトルは、プランク分布により近似できる。(太陽電池の効率を重視した評価を行う場合は、大気を通過した太陽光スペクトルである AM1.0、AM1.5 を一般的に用いる)

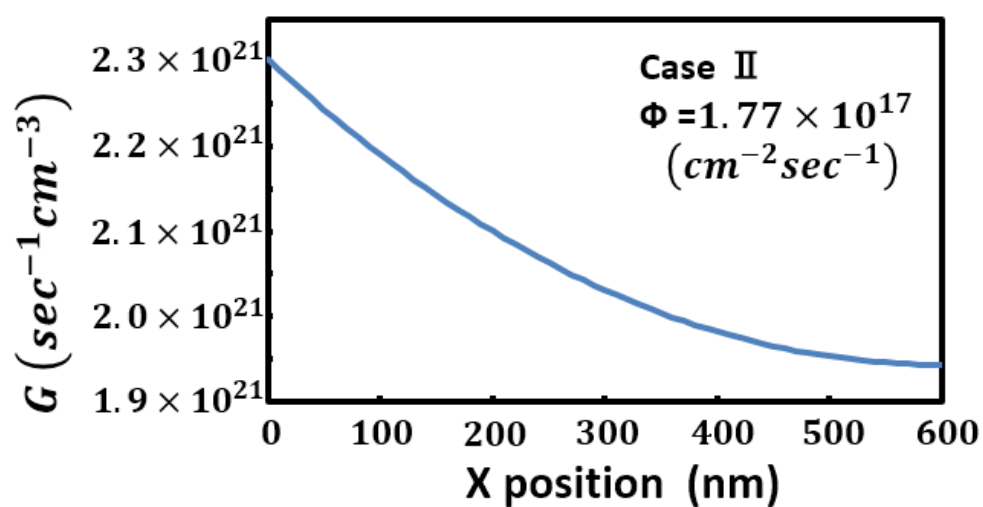


図 2.1.3.2 式(2.1.3.1)で表せる $G(x)$ のシミュレーション結果。シミュレーションパラメータは、第3.1.2章の表3.1.2.1参照。

2.2 シミュレーションのアルゴリズム

2.2.1 シミュレーションのアルゴリズム

ドリフト拡散法においては、デバイス長 X 方向に対し、10nm 間隔のメッシュに区切る。このメッシュの格子点上で各種方程式は計算される。微分は補助的なメッシュの格子点上で計算することにする。ポアソン方程式からは、静電ポテンシャル ϕ が求められる。電子電流連続式からはバンドの電子濃度 n 、ホール電流連続式からはバンドのホール濃度 p が求められる。各メッシュ内においては、変化がキャリア濃度の変化に比べて小さいと考えられる電場、mobility、電流密度はメッシュ内においては一定であると仮定する Scharfetter-Gummel の方法を採用する[23]。

図 2.2.1.1 はドリフト拡散法のアルゴリズムを示す。初めに熱平衡状態で、 ϕ_0 , n_0 , p_0 , n_{t_0} , p_{t_0} を算出する。このとき、 n_{t_0} , p_{t_0} は、それぞれ式(2.1.1.2), (2.1.1.3)で計算する。次に、光を入れ、バイアス $V = 0$ の状態で、ポアソン方程式(2.1.1.1)を計算し、静電ポテンシャル ϕ を求める。次に、更新された ϕ のもとで、電子電流連続式により、 ϕ , p , n_t , p_t は固定し n を求める。次に、ホール電流連続式により、 ϕ , n , n_t , p_t は固定し、 p を求める。ここまでにより、 n , p は更新されたので、 n , p に依って決められる分布関数も更新する必要がある。ここで行う、準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数 $f^A(E)$ と $f^D(E)$ を、分布関数に対する輸送方程式に頼らずに、ドリフト拡散法の枠組みの中で、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解くことが本研究で構築したシミュレーターのオリジナル性である。更新された分布関数を用いて n_t , p_t も更新される。以上までにおいて、 ϕ , n , p の収束判定条件を満たせば ($f^A(E)$, $f^D(E)$, n_t , p_t は n , p により自動的に決められる)、現在のバイアス条件 V のシミュレーションは終了し、 $V + \Delta V$ のバイアス条件でシミュレーションを行う。収束判定条件を満たすまで繰り返しシミュレーションをおこなう。

図 2.2.1.2 は、ポアソン方程式の収束のアルゴリズムを示している。 ϕ_N を入力値としたときの出力値 ϕ_{N+1} に対し、 $d\phi = \phi_{N+1} - \phi_N$, $ERR = |\frac{d\phi}{\phi_N}|$ としたとき、 $ERR < 10^{-5}$ のとき収束したと判定し、計算を終了する。 $ERR \geq 10^{-5}$ のとき $\phi_N + d\phi \times 10^{-3}$ を入力値として計算を繰り返す。電子電流連続、ホール電流連続に対しては、それぞれ、 n , p に対して同様に行う。 n_t , p_t は、それぞれ式(2.1.1.2), (2.1.1.3)で update を行う。ポアソン方程式、電子電流連続、ホール電流連続の各計算に対し、収束が判定されるまでの繰り返し計算回数が3種とも1回のとき、自己無撞着に収束したと判定する。バイアスを ΔV 変化させた状態で次の計算を行う。

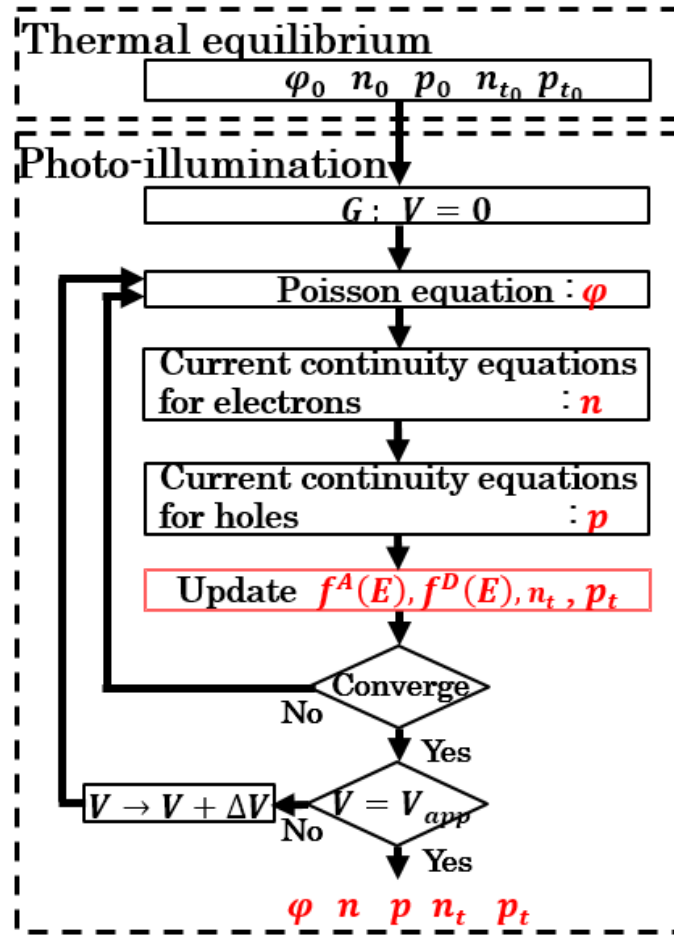


図 2.2.1.1 ドリフト拡散法のアルゴリズムを示した図。ポアソン方程式より静電ポテンシャル φ 、電子電流連続式によりバンドの電子濃度 n 、ホール電流連続式によりバンドのホール濃度 p を求める。次に n p に依って決められる分布関数を更新する。準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数 $f^A(E)$ と $f^D(E)$ を、分布関数に対する輸送方程式に頼らずに、ドリフト拡散法の枠組みの中で、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解くことが本研究で構築したシミュレーターのオリジナル性である。更新された分布関数を用いて n_t p_t も更新する。

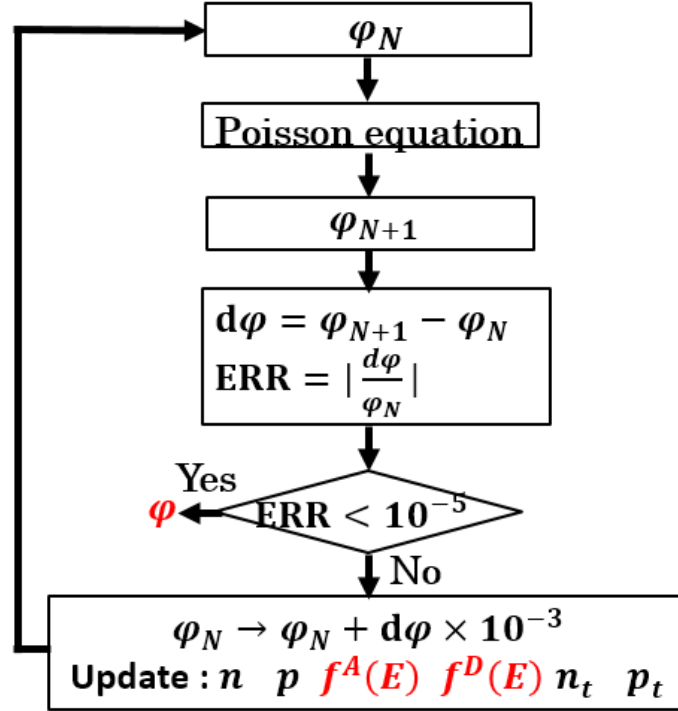


図 2.2.1.2 ポアソン方程式を例に収束のアルゴリズムを説明した図。 φ_N を入力値としたときの出力値 φ_{N+1} に対し、 $d\varphi = \varphi_{N+1} - \varphi_N$, $ERR = \left| \frac{d\varphi}{\varphi_N} \right|$ としたとき、 $ERR < 10^{-5}$ のとき収束したと判定する。 $ERR \geq 10^{-5}$ のとき $\varphi_N + d\varphi \times 10^{-3}$ を入力値として計算を繰り返す。ポアソン方程式、電子電流連続、ホール電流連続の各計算に対し、収束が判定されるまでの繰り返し計算回数が 3 種とも 1 回するとき、自己無撞着に収束したと判定する。

2.2.2 シミュレーションの境界条件

境界条件は、電極とのコンタクトを $X=0$, $X=L$ とし、それらの点においては熱平衡状態にあると仮定し、電荷中性条件を適用する。熱平衡では、 n , p , n_t , p_t のフェルミレベルは等しく、

$p - n + p_t - n_t + N_D^+ - N_A^- = 0$ を満たすフェルミレベルを設定する。また、 n 層端のコンタクト電位をゼロ、 p 層端のコンタクト電位を V_{app} で固定する。

熱平衡でのフェルミレベルは p , i , n 層とも一致させる。本研究においては、フェルミレベルの位置はゼロで設定している。

印加バイアスは p 層端 ($X=0$) の静電ポテンシャルに足す (ポテンシャルを下げる方向)。

p 層、 n 層の厚さは、空乏層が電極に到達しない厚さを設定した。

両端で熱平衡を仮定していることは、両端で無限大の表面再結合があることを仮定している[24,25]。 p 層、 n 層の厚さが薄く空乏層が電極に到達してしまう場合は、表面再結合を反映させるモデルの導入が必要となる (境界条件は変わらない)。

非平衡時の電子、ホール供給源は、光ジェネレーションで生じる電子・ホールペアである。

第3章 a-Si キャリア捕獲生成の物理機構

3.1 a-Si の物性

3.1.1 a-Si の状態密度

a-Si:H の状態密度 (Density of state (DOS)) は、バンドテールと深い準位で構成されている [26, 27]。アモルファス半導体のバンドは、結晶半導体のコンダクションバンド、バレンスバンドに相当する部分の状態密度が、構造の乱れによりぼやけてしまい、特に、バンド端付近では、モビリティギャップ内に裾をひくようにバンドテールが存在する。コンダクションバンド (CB), バレンスバンド (VB) エッジからのエクスポネンシャル関数でモデル化している [28]。一方、モビリティギャップのセンター付近の深い準位は、ダングリングボンド (DB) などの構造欠陥に関係する。DOS は、エネルギーに関してガウシアン分布でモデル化している。また、DOS は、電子不在が中性、電子がトラップされるとマイナスに帯電されるものをアクセプターライク、電子が存在する状態が中性、ホールがトラップされるとプラスに帯電されるものをドナーライクと呼ぶ。

バンドテールの DOS に関し、アクセプターライク $g_T^A(E)$ 、ドナーライク $g_T^D(E)$ は、以下の様に表す。

$$g_T^A(E) = \frac{g_0}{2} \exp\left(\frac{E - E_m}{E_A}\right) \quad (3.1.1.1)$$

$$g_T^D(E) = \frac{g_0}{2} \exp\left(\frac{E_m - E}{E_D}\right) \quad (3.1.1.2)$$

E_m は、 $g_T^A(E)$ と $g_T^D(E)$ とが共通の g_0 をもつためのエネルギーである。 E_A と E_D とは、アクセプターライク・バンドテール、ドナーライク・バンドテールのエネルギーに対する減衰を特徴付けるパラメータである。一方、モビリティギャップのセンター付近の深い準位は、ダングリングボンド (DB) に関係する。DOS は、エネルギーに関してガウシアン分布でモデル化される。深い準位の DOS に関し、アクセプターライク $g_D^A(E)$ 、ドナーライク $g_D^D(E)$ は、以下の様に表す。

$$g_D^A(E) = \frac{N_g^A}{\sigma_A} \exp\left(-\frac{(E - E_g^A)^2}{2\sigma_A^2}\right) \quad (3.1.1.3)$$

$$g_D^D(E) = \frac{N_g^D}{\sigma_D} \exp\left(-\frac{(E - E_g^D)^2}{2\sigma_D^2}\right) \quad (3.1.1.4)$$

E_g^A と E_g^D は、それぞれアクセプターライク・深い準位とドナーライク・深い準位のピークポジション、 σ_A と σ_D は、標準偏差、 N_g^A と N_g^D はダングリングボンドの実効状態密度である。

状態密度の測定は、吸収係数のエネルギー依存性の測定を行い、吸収係数の値から、バンドテールの状態密度に換算[29-31]、および深い準位の状態密度に換算[32-36]することが幾つかの論文に示されている。しかし、エネルギーレベルに対する状態密度の測定結果の図を示している論文は少ない[30, 31]。図 3.1.1.1 は、光子エネルギーに対する吸収係数を示した図である。1.5eV から 2.0eV において、吸収係数は、指数関数的に増加している。この線の傾きがバンドテールの広がりを示している。図 3.1.1.2 は、エネルギーに対するバンドテールの状態密度の測定結果を示している[31]。少ないサンプルで、状態密度の測定結果を考察することは正しくないが、このサンプルにおいての特徴を述べる。モビリティギャップは 1.9eV である。本論文のシミュレーションで用いているモビリティギャップは 1.72eV であり図 3.1.1.2 とは異なるサンプルであるが、シミュレーションで用いている（表 3.1.2.1 の Case II）アクセプターライク・バンドテールモデルを青の破線、ドナーライク・バンドテールモデルを赤の破線で同一図面上に重ねた。実験値とモデル値は、サンプルが異なるため一致はしないが、アクセプターライク側は、実験値は指数関数での近似からのずれは小さい。一方、ドナーライク側は、指数関数での近似からのずれは大きい。参考文献[30]でも同様な傾向が見えている。

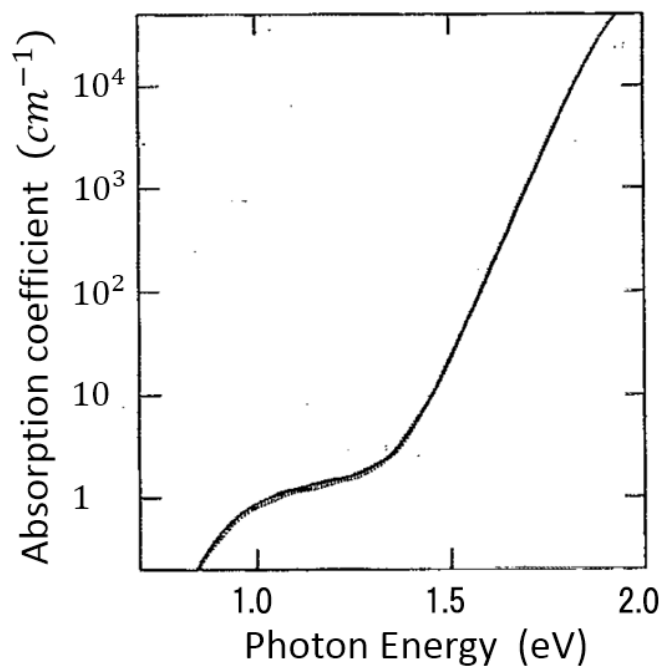


図 3.1.1.1 フォトンエネルギーに対する吸収係数を示した図。1.5eV から 2.0eV において、吸収係数は、指数関数的に増加している。この線の傾きがバンドテールの広がりを示している。

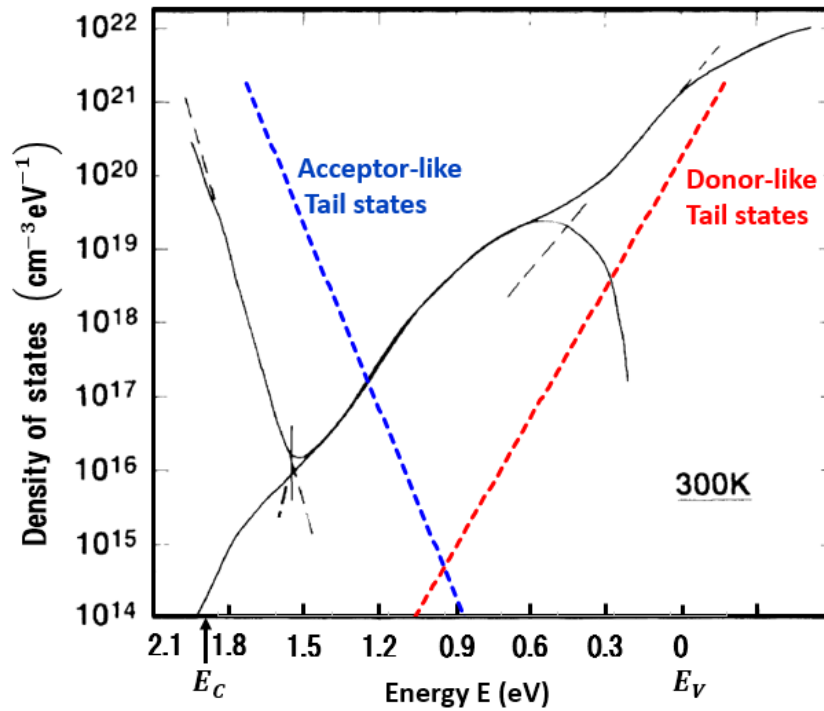


図 3.1.1.2 エネルギーに対するバンドテールの状態密度の測定結果を示した図。このサンプルにおけるモビリティギャップは 1.9eV である。本論文のシミュレーションで用いているモビリティギャップは 1.72eV であり本図とは異なる。シミュレーションで用いているアクセプターライク・バンドテールモデルを青の破線、ドナーライク・バンドテールモデル（表 3.1.2.1 の Case II）を赤の破線で同一図面上に示した。アクセプターライク側は、実験値は指数関数での近似からのずれは小さい。一方、ドナーライク側は、指数関数での近似からのずれは大きい。

3.1.2 シミュレーションパラメータ

本研究で用いたシミュレーションパラメータを以下の表に示す。

Hack と Shur [37-40] の論文を基にしたパラメータを表 3.1.2.1 の Case I に示す。

Fantoni [41, 42] の論文を基にしたパラメータを表 3.1.2.1 の Case II に示す。

Parameter	Character (Unit)	Value Case I	Value Case II
<i>p</i> -layer thickness	(nm)	50	50
<i>i</i> -layer thickness	(nm)	500	500
<i>n</i> -layer thickness	(nm)	50	50
Energy gap	E_g (eV)	1.72	1.72
Electron mobility	μ_n (cm ² V ⁻¹ sec ⁻¹)	10	10
Hole mobility	μ_p (cm ² V ⁻¹ sec ⁻¹)	1	1
Absorption coefficient	α (cm ⁻¹)	1×10^4	1×10^4
Photon flux	Φ (cm ⁻² sec ⁻¹)	1.0×10^{17} (AM1.5 以下程度)	1.77×10^{17} (AM0) or 6.37×10^{17} (Concentration X=3.6)
Effective density of states of the CB	N_c (cm ⁻³)	1×10^{19}	1×10^{21}
Effective density of states of the VB.	N_v (cm ⁻³)	1×10^{19}	1×10^{21}
Ionized donor density	N_D^+ (cm ⁻³)	1×10^{19}	1×10^{18}
Ionized acceptor density	N_A^- (cm ⁻³)	1×10^{19}	1×10^{18}
Thermal velocity	v_{th} (cmsec ⁻¹)	1×10^7	1×10^7
	g_0 (cm ⁻³ eV ⁻¹)	5.0×10^{15}	4.35×10^{14}
Characteristic energies for the acceptor-like tail states	E_A (eV)	0.053	0.048
Characteristic energies for the donor-like tail states	E_D (eV)	0.088	0.068
Energy at which both tail states coincide with the value of g_0	E_m (eV)	1.07	0.997
Effective number density of states associated with the acceptor-like deep states	N_g^A (cm ⁻³)	1×10^{15} (DB15)	1×10^{15} (DB15) or 1×10^{17} (DB17)
Effective number density of states associated with the donor-like deep states	N_g^D (cm ⁻³)	1×10^{15} (DB15)	1×10^{15} (DB15) or 1×10^{17} (DB17)
Peak positions of the acceptor-like deep states	E_g^A (eV)	1.15	1.15

Peak positions of the donor-like deep states	E_g^D (eV)	0.55	0.55
Standard deviation in energy space of the acceptor-like deep states	σ_A (eV)	0.15	0.15
Standard deviation in energy space of the donor-like deep states	σ_D (eV)	0.15	0.15
Electron capture cross-section of the acceptor-like states	σ_n^A (cm ²)	1×10^{-16}	1×10^{-16}
Hole capture cross-section of the acceptor-like states	σ_p^A (cm ²)	1×10^{-14}	1×10^{-14}
Electron capture cross-section of the donor-like states	σ_n^D (cm ²)	1×10^{-14}	1×10^{-14}
Hole capture cross-section of the donor-like states	σ_p^D (cm ²)	1×10^{-16}	1×10^{-16}

表 3.1.2.1 本研究で用いたシミュレーションパラメータの一覧表。Case I は Hack と Shur の論文を基にしている。Case II は Fantoni の論文を基にしている。Case II には、深い状態の状態密度の大きさに関して、 N_g^A N_g^D が現状のデバイスで使われている 1×10^{15} (cm⁻³) のものと (DB15 と表示)、それより大きいものとして 1×10^{17} (cm⁻³) (DB17 と表示) のもの、フォトン・フラックスとして、AM0 と AM0 の 3.6 倍程度集光したもののオプション切り替えがある。

3.2 捕獲生成プロセス

3.2.1 捕獲生成プロセス

捕獲生成プロセスに関しては、Hack と Shur [37-40]、Fantoni [41, 42]、Walker[43]らと同様にSRHモデルを用いた。SRHモデル[44]では、各トラップ準位に対し4つの捕獲生成プロセスが存在する(図3.2.1.1)。遷移 a^A は、CBからエネルギーレベル E のアクセプターライク・トラップへの電子の捕獲プロセス、 b^A は、レベル E のアクセプターライク・トラップからCBへの電子の生成プロセスである。一方、遷移 c^A 、 d^A は、ホールの捕獲プロセスと生成プロセスである。ドナーライク・トラップに対しても同様に a^D 、 b^D 、 c^D 、 d^D のプロセスが存在する。異なる準位間でのキャリアの遷移は無いと仮定する。

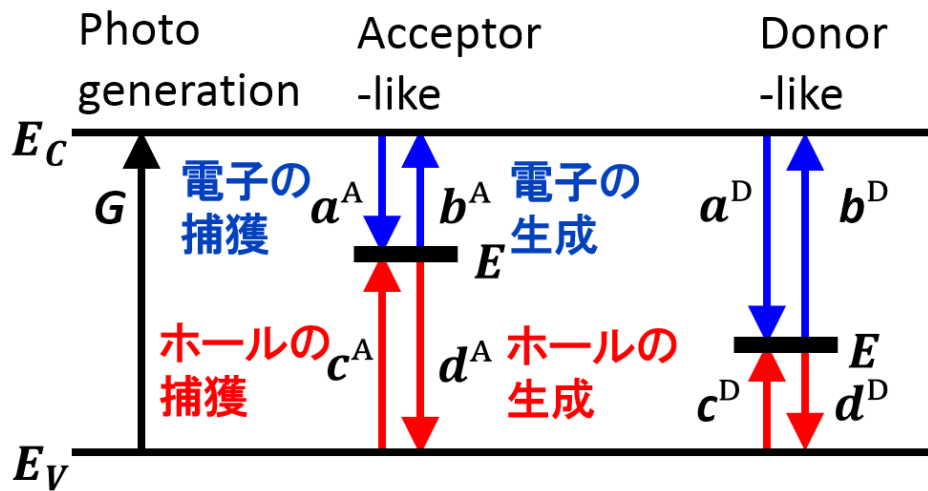


図 3.2.1.1 SRH モデルでは、各トラップ準位に対し 4 つの捕獲生成プロセスが存在する。 a^A は CB からアクセプターライク・トラップへの電子の捕獲プロセス、 b^A は、アクセプターライク・トラップから CB への電子の生成プロセス、遷移 c^A 、 d^A は、ホールの捕獲プロセスと生成プロセスである。ドナーライク・トラップに対しても同様に a^D 、 b^D 、 c^D 、 d^D のプロセスが存在する。異なる準位間でのキャリアの遷移は無いと仮定する

3.3 分布関数

3.3.1 熱平衡状態

単位体積当たりの電子の捕獲レート r_{a^A} (アクセプターライク)は以下の形で表すことができると仮定する。

$$r_{a^A} = v_{th} \sigma_n^A n N_t^A (1 - f^A(E)) \quad (3.3.1.1)$$

ここで、 v_{th} は電子の熱速度 (電子とホール熱速度は同じと仮定)、 σ_n^A はアクセプターライクでの電子の捕獲断面積、 n はコンダクションバンド(CB)の電子濃度で $n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)$ 、 E_C は CB のエネルギーレベル、 E_F は熱平衡状態のフェルミレベル、 k_B はボルツマン定数、 T は系の温度、 N_t^A はアクセプターライク・トラップレベル E のトラップ濃度、 $f^A(E)$ はアクセプターライク・準位の電子の分布関数である。また、その逆過程である、単位体積当たりの電子の生成レート r_{b^A} は、以下の形で表すことができると仮定する。

$$r_{b^A} = e_n^A N_t^A f^A(E) \quad (3.3.1.2)$$

ここで、 e_n^A は電子の生成レートである。熱平衡では、単位体積当たりの捕獲レート r_{a^A} と単位体積当たりの生成レート r_{b^A} は等しいと仮定する。

$$r_{a^A} = r_{b^A} \quad (3.3.1.3)$$

今、不明なパラメータは、 $f^A(E)$ と e_n^A である。熱平衡状態においては、 $f^A(E)$ はフェルミ・ディラック分布であるので、 $f^A(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)}$ で表せる。式(3.3.1.3)より、

$$e_n^A = v_{th} \sigma_n^A N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) \quad (3.3.1.4)$$

式(3.3.1.4)を(3.3.1.2)に代入することにより、 r_{b^A} は以下のように表すことができる。

$$r_{b^A} = v_{th} \sigma_n^A N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) N_t^A f^A(E) \quad (3.3.1.5)$$

ホールに対しても同様である。単位体積当たりのホールの捕獲レート r_{c^A} (アクセプターライク)は以下の形で表すことができると仮定する。

$$r_{c^A} = v_{th} \sigma_p^A p N_t^A f^A(E) \quad (3.3.1.6)$$

σ_p^A はアクセプターライクでのホールの捕獲断面積、 p はバレンスバンド (VB) のホール濃度で

$$p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right), \quad E_V \text{ は VB のエネルギーレベルである。}$$

また、その逆過程である、単位体積当たりのホールの生成レート r_{d^A} は、ホールの生成レート e_p^A を用いて以下の形で表すことができると仮定する。

$$e_p^A = v_{th} \sigma_p^A N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) \quad (3.3.1.7)$$

$$r_{d^A} = v_{th} \sigma_p^A N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) N_t^A (1 - f^A(E)) \quad (3.3.1.8)$$

ドナーライクに関しても同様である。

単位体積当たりの電子の捕獲レート r_{a^D} 、その逆過程である、単位体積当たりの電子の生成レート r_{b^D} は電子の生成レート e_n^D を用いて以下の形で表すことができると仮定する。

$$r_{a^D} = v_{th} \sigma_n^D n N_t^D (1 - f^D(E)) \quad (3.3.1.9)$$

$$e_n^D = v_{th} \sigma_n^D N_c \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) \quad (3.3.1.10)$$

$$r_{b^D} = v_{th} \sigma_n^D N_c \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) N_t^D f^D(E) \quad (3.3.1.11)$$

σ_n^D はドナーライクでの電子の捕獲断面積、 N_t^D はドナーライクでのトラップ濃度、 $f^D(E)$ はドナーライク・準位の電子の分布関数である。

ドナーライクでの単位体積当たりのホールの捕獲レート r_{c^D} 、その逆過程である、単位体積当たりのホールの生成レート r_{d^D} は、ホールの生成レート e_p^D を用いて以下の形で表すことができると仮定する。

$$r_{c^D} = v_{th} \sigma_p^D p N_t^D f^D(E) \quad (3.3.1.12)$$

$$e_p^D = v_{th} \sigma_p^D N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) \quad (3.3.1.13)$$

$$r_{d^D} = v_{th} \sigma_p^D N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) N_t^D (1 - f^D(E)) \quad (3.3.1.14)$$

σ_p^D はドナーライクでのホールの捕獲断面積である。

3.3.2 非平衡状態

熱平衡状態で求めた電子、ホールの生成レート e_n^A , e_p^A , e_n^D , e_p^D は、非平衡でも成り立つと仮定する。

SRH モデルにおいては、各トラップレベルに対して、式 (3.3.2.1) (アクセプターライク) と 式 (3.3.2.2) (ドナーライク) で示した詳細釣り合いが成り立つ。多くの場合、輸送の特徴は主にバンドキャリアによって決定され、エネルギーレベル E にトラップされたキャリアの動きは無視できる。これが詳細釣り合いが成り立つ理由である。

準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数 $f^A(E)$ と $f^D(E)$ は、分布関数に対する輸送方程式に頼らずに、ドリフト拡散法の枠組みの中で、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件を満たすように決まる。分布関数を自己無撞着に解き、厳密に求めることが、本研究で構築したシミュレーターのオリジナル性である。

$$r_{a^A} - r_{b^A} = r_{c^A} - r_{d^A} \quad (3.3.2.1)$$

$$r_{a^D} - r_{b^D} = r_{c^D} - r_{d^D} \quad (3.3.2.2)$$

式 (3.3.2.1) よりアクセプターライクの $f^A(E)$ 、式 (3.3.2.2) よりドナーライクの $f^D(E)$ が求まる。

$$f^A(E) = \frac{n + CN_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)}{n + N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) + C \left(p + N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) \right)} \quad ; \quad C = \frac{\sigma_p^A}{\sigma_n^A} \quad (3.3.2.3)$$

$$f^D(E) = \frac{Cn + N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)}{C \left(n + N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) \right) + p + N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)} \quad ; \quad C = \frac{\sigma_n^D}{\sigma_p^D} \quad (3.3.2.4)$$

3.3.3 分布関数の特徴Ⅰ：熱平衡状態

アクセプターライクの非平衡の分布関数 $f^A(E)$ (式 (3.3.2.3))において、電子、ホール濃度 n, p は、熱平衡状態では、 $n = N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)$, $p = N_V \exp\left(\frac{E_V - E_F}{k_B T}\right)$ のように同一のフェルミレベル E_F を用いたボルツマン分布で表すことができる。これらにより $f^A(E)$ を式変形していくと、(3.3.3.1)に示すようにフェルミ・ディラック分布で表せることがわかる。

ドナーライクの非平衡の分布関数 $f^D(E)$ (式 (3.3.2.4))も同様にフェルミ・ディラック分布で表せる。

$$f^A(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right) \frac{CN_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) + N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right)}{N_C \exp\left(\frac{E_F - E_C}{k_B T}\right) + CN_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)}$$

$$= \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_F}{k_B T}\right)} \quad (3.3.3.1)$$

3.3.4 分布関数の特徴Ⅱ：トラップレベルがバンド端から遠い場合

トラップレベル E が、 $E \ll E_C$ の場合は、 $\exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) \cong 0$ である。 $E \gg E_V$ の場合は、 $\exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) \cong 0$ である。この条件において、アクセプターライクの非平衡の分布関数 $f^A(E)$ (式 (3.3.2.3))、ドナーライクの非平衡の分布関数 $f^D(E)$ (式 (3.3.2.4))は、それぞれ以下のようになる。

$$f^A(E) = \frac{n}{n + C p} \quad (3.3.4.1)$$

$$f^D(E) = \frac{C n}{C n + p} \quad (3.3.4.2)$$

式(3.3.4.1)、式(3.3.4.2)はHackの結果と一致する。

本研究で用いた分布関数は、自己無撞着に解いたことで厳密である。また、生成項を取り入れている点において、Hackの分布関数より厳密である。生成項を取り込んだ分布関数を用いることで、3.7章で述べるエネルギー分解解析法による、捕獲レート、生成レートのエネルギーレベル依存性の解析が可能になった。

3.3.5 分布関数の特徴Ⅲ：トラップキャリアの擬フェルミレベル

トラップレベル E が、コンダクションバンド(CB)に近い場合のアクセプターライクの非平衡の分布関数 $f^A(E)$ (式 (3.3.2.3))の近似式をもとめ、その近似の非平衡の分布関数の意味することを考えてみる。 $e_p^A \ll e_n^A$, $v_{th}\sigma_n^A n$, $v_{th}\sigma_p^A p$ より、 $f^A(E)$ (式 (3.3.2.3))は以下のように近似することができる

$$\begin{aligned} f^A(E) &= \frac{n}{n + N_C \exp\left(\frac{E-E_C}{k_B T}\right) + Cp} \\ &= \frac{n}{n + Cp} \frac{1}{1 + \frac{N_C \exp\left(\frac{E-E_C}{k_B T}\right)}{n + Cp}} \end{aligned} \quad (3.3.5.1)$$

ここで、式(3.3.5.2)のように置くと、

$$\frac{N_C \exp\left(\frac{E-E_C}{k_B T}\right)}{n + Cp} = \exp\left(\frac{E-E_{f_{tn}}^A}{k_B T}\right) \quad (3.3.5.2)$$

$f^A(E)$ は、

$$f^A(E) = \frac{n}{n + Cp} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E-E_{f_{tn}}^A}{k_B T}\right)} \quad (3.3.5.3)$$

となり $f^A(E)$ は、係数 $\frac{n}{n + Cp}$ を掛けたフェルミ・ディラック分布関数(フラット部の高さは $\frac{n}{n + Cp}$)と見なせる。 $E_{f_{tn}}^A$ はアクセプターライク・準位にトラップされた電子の擬フェルミレベルである。また、式(3.3.5.2)より

$$E_{f_{tn}}^A = E_C - k_B T \log \frac{N_C}{n + Cp} \quad (3.3.5.4)$$

トラップレベル E が、バレンスバンド(VB)に近い場合は、 $e_n^A \ll e_p^A$, $v_{th}\sigma_n^A n$, $v_{th}\sigma_p^A p$ より、 $1 - f^A(E)$ は以下のように近似することができる

$$\begin{aligned} 1 - f^A(E) &= \frac{Cp}{n + Cp + C N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)} \\ &= \frac{Cp}{n + Cp} \frac{1}{1 + \frac{C N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)}{n + Cp}} \end{aligned} \quad (3.3.5.5)$$

ここで、式(3.3.5.6)のように置くと、

$$\frac{CN_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)}{n + Cp} = \exp\left(\frac{-E + E_{f_{tp}}^A}{k_B T}\right) \quad (3.3.5.6)$$

$1 - f^A(E)$ は

$$1 - f^A(E) = \frac{Cp}{n + Cp} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E + E_{f_{tp}}^A}{k_B T}\right)} \quad (3.3.5.7)$$

となり $1 - f^A(E)$ は、係数 $\frac{Cp}{n + Cp}$ を掛けたフェルミ・ディラック分布関数と見なせる。 $E_{f_{tp}}^A$ はアクセプターライク・準位にトラップされたホールの擬フェルミレベルである。また、式(3.3.5.6)より

$$E_{f_{tp}}^A = E_V + k_B T \log \frac{CN_V}{n + Cp} \quad (3.3.5.8)$$

ここで、式(3.3.5.7)より、VBに近い場合の $f^A(E)$ のフラット部の高さは $\frac{n}{n + Cp}$ であり、式(3.3.5.3)で示したCBに近い場合の $f^A(E)$ と繋がっていることが分かる。以上のことより、 $f^A(E)$ は、ステップ構造であり、異なる擬フェルミレベル $E_{f_{tn}}^A$ と $E_{f_{tp}}^A$ を持つ2つのフェルミディラック分布の和である。フラット部においては、捕獲レートに対して生成レートが無視できるほど小さく、強い非平衡状態になっていると考えられる。

ドナーライクの非平衡の分布関数 $f^D(E)$ (式 (3.3.2.4))に関しても同様である。

$$f^D(E) = \frac{Cn}{Cn + p} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E - E_{f_{tn}}^D}{k_B T}\right)} \quad (3.3.5.9)$$

$$E_{f_{tn}}^D = E_C - k_B T \log \frac{CN_C}{Cn + p} \quad (3.3.5.10)$$

$$1 - f^D(E) = \frac{p}{Cn + p} \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{-E + E_{f_{tp}}^D}{k_B T}\right)} \quad (3.3.5.11)$$

$$E_{f_{tp}}^D = E_V + k_B T \log \frac{N_V}{Cn + p} \quad (3.3.5.12)$$

3.4 マルチトラップの捕獲生成モデル

3.2 章、3.3 章では、シングルのトラップ準位を介した捕獲生成を行う SRH モデルについて述べた。本章においては、モビリティギャップ内に連続して存在する準位を介した捕獲生成プロセスに対して述べる。

3.4.1 Simmons と Taylor のモデル

Simmons と Taylor[45-48]は、SRH モデルに基づき、モビリティギャップ内の各トラップステートに対し詳細釣り合いを適用している (図 3.4.1.1)。各エネルギーレベルでの捕獲生成レートを、モビリティギャップ内でエネルギー積分する手法を提案した。その手法は、その後の多くの研究活動において、マルチトラップの捕獲生成プロセスのプロトタイプとして使われている。

アクセプターライク・準位に対する、電子、ホールの捕獲生成レートは以下ようになる。

$$R_{a^A} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_n^A n (g_T^A(E) + g_D^A(E)) (1 - f^A(E)) \quad (3.4.1.1)$$

$$R_{b^A} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_n^A N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) (g_T^A(E) + g_D^A(E)) f^A(E) \quad (3.4.1.2)$$

$$R_{c^A} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_p^A p (g_T^A(E) + g_D^A(E)) f^A(E) \quad (3.4.1.3)$$

$$R_{d^A} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_p^A N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) (g_T^A(E) + g_D^A(E)) (1 - f^A(E)) \quad (3.4.1.4)$$

ドナーライク・準位に対する、電子、ホールの捕獲生成レートは以下ようになる。

$$R_{a^D} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_n^D n (g_T^D(E) + g_D^D(E)) (1 - f^D(E)) \quad (3.4.1.5)$$

$$R_{b^D} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_n^D N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) (g_T^D(E) + g_D^D(E)) f^D(E) \quad (3.4.1.6)$$

$$R_{c^D} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_p^D p (g_T^D(E) + g_D^D(E)) f^D(E) \quad (3.4.1.7)$$

$$R_{d^D} = \int_{E_V}^{E_C} dE v_{th} \sigma_p^D N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) (g_T^D(E) + g_D^D(E)) (1 - f^D(E)) \quad (3.4.1.8)$$

SRH モデルにおいては、各トラップ準位に対して、式(3.3.2.1) (アクセプターライク)と 式(3.3.2.2)

(ドナーライク)で示した詳細釣り合いが成り立つことを述べた。アクセプターライクに対し、各エネルギーレベルでの準位をエネルギー積分した(3.4.1.1)から(3.4.1.4)に対しては、(3.4.1.9)、ドナーライクに対し、各エネルギーレベルでの準位をエネルギー積分した(3.4.1.5)から(3.4.1.8)に対しては、(3.4.1.10)が成り立つ。そのことは図3.4.1.1に示した。

$$R_{a^A} - R_{b^A} = R_{c^A} - R_{d^A} \quad (3.4.1.9)$$

$$R_{a^D} - R_{b^D} = R_{c^D} - R_{d^D} \quad (3.4.1.10)$$

安定状態においては、 $\frac{\partial n}{\partial t} = 0$, $\frac{\partial p}{\partial t} = 0$ より、電子とホールに対しての電流連続式は以下ようになる。

$$-\frac{1}{q} \frac{dJ_n}{dx} = G - R_{a^A} + R_{b^A} - R_{a^D} + R_{b^D} \quad (3.4.1.11)$$

$$\frac{1}{q} \frac{dJ_p}{dx} = G - R_{c^A} + R_{d^A} - R_{c^D} + R_{d^D} \quad (3.4.1.12)$$

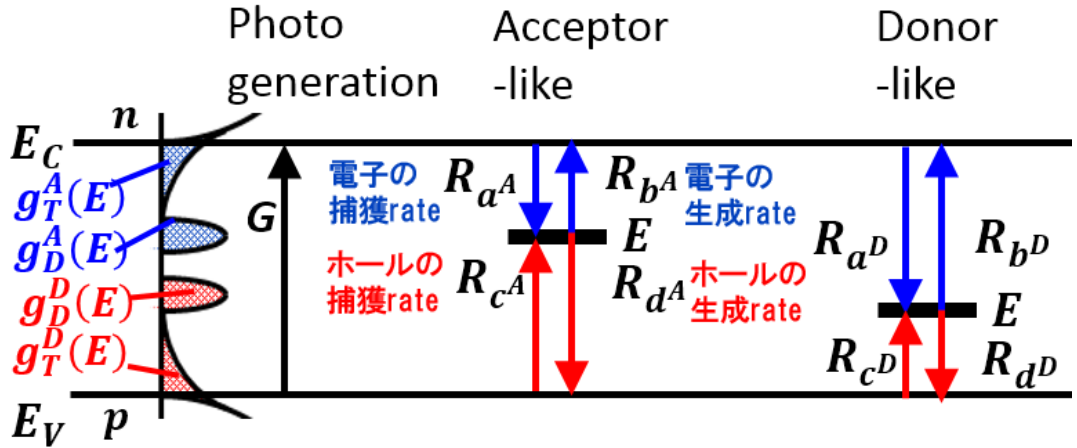


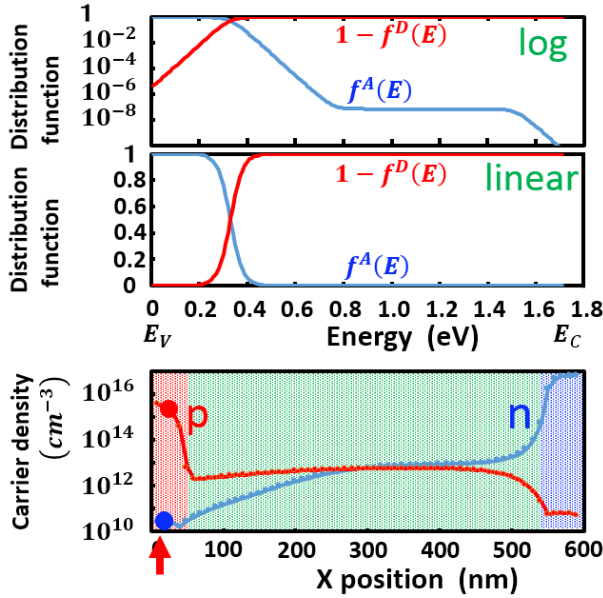
図 3.4.1.1 Simmons と Taylor モデルでの捕獲生成プロセスを示した図。SRH モデルに基づき、モビリティギャップ内の各トラップ準位に対し詳細釣り合いを適用している。各エネルギーレベルでの捕獲生成レートを、モビリティギャップ内でエネルギー積分することで、モビリティギャップ内の全レートを求める。

3.5 a-Si p-i-n ダイオードでの分布関数

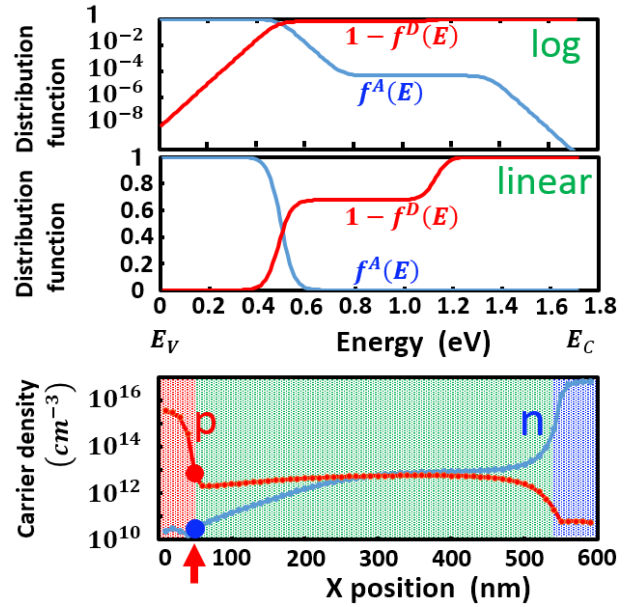
3.5.1 非平衡状態での分布関数

a-Si p-i-n ダイオードにおいて、モビリティギャップ内の準位にトラップされた電子とホール分布関数 $f^A(E)$ 、 $1 - f^D(E)$ に関し、光を当てた非平衡状態、デバイス両端間にかかるバイアスはゼロの状態での形状を、log スケールとリニアスケールとで、デバイスのポジション毎に示した (図 3.5.1.1)。p, n 層と i 層との境界付近では、バンドの電子、ホール濃度が接近するため、リニアスケールでも、非平衡状態での分布関数がステップ状になることが見える。ポジション 10nm, 590nm の p 層, n 層では、リニアスケールでみると、熱平衡状態のフェルミディラック分布に見えるが、log スケールで見ると、ステップ状の分布関数である。特に、p 層でのステップ状の分布関数は、第 4 章で述べるサーマルクエンチの説明に繋がることを本研究で見出した。

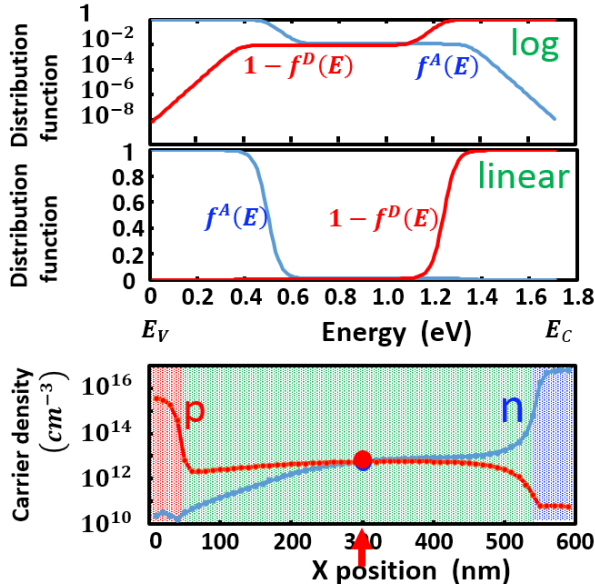
■Position=10nm [p 層]



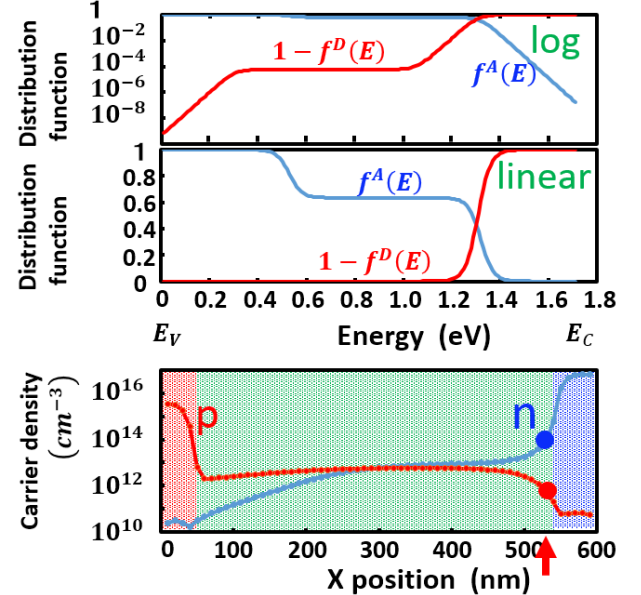
■Position=50nm [p 層 / i 層 接合点]



■Position=300nm [i 層 デバイス中央]



■Position=530nm [i 層]



■Position=590nm [n 層]

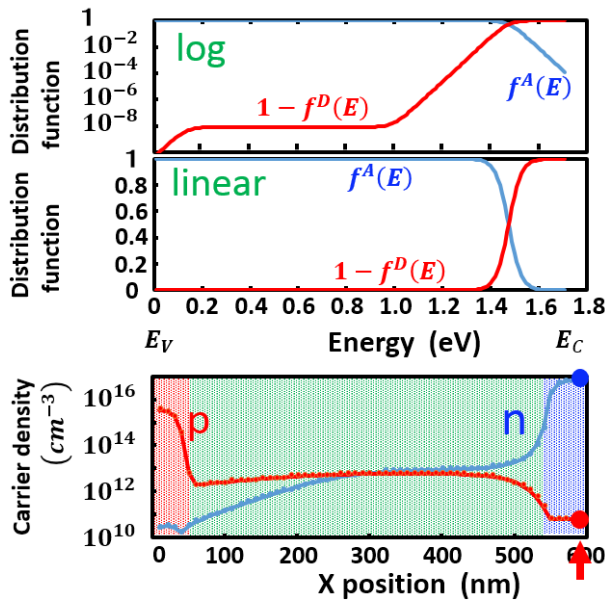


図 3.5.1.1 a-Si p-i-n ダイオードのモビリティギャップ内の準位にトラップされた電子とホールの分布関数 $f^A(E)$, $1 - f^D(E)$ に関し、光を当てた非平衡状態、デバイス両端間にかかるバイアスはゼロの状態での形状を、log スケールとリニアスケールとで、デバイスのポジション ($X=10\text{nm}$, 50nm , 300nm , 530nm , 590nm) 毎に示した図。各ポジション毎の図には、そのポジションでの電子、ホール濃度をそれぞれ、青ドット、赤ドットで示した。赤斜線部は p 層、緑斜線部は i 層、青斜線部は n 層を表わす。i 層では、リニアスケールで、非平衡状態での分布関数がステップ状になることがよくわかる。ポジション 10nm , 590nm の p 層, n 層では、リニアスケールでみると、熱平衡状態のフェルミディラック分布に見間違えるが、log スケールで見ると、ステップ状の分布関数である。

3.6 太陽電池特性

3.6.1 シミュレーション条件

シミュレーションは、表 3.1.2.1 に示したパラメータ、Case I と Case II で行った。深い準位の状態密度の大きさとフォトン・フラックスに関しては、以下の場合を仮定した。

深い準位の状態密度の大きさに関して、 N_g^A N_g^D が現状のデバイスで使われている $1 \times 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ のものと (DB15 と表示)、それより大きいものとして $1 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ (DB17 と表示) (水素ドープを十分行わなかったために再結合電流を大きくして効率を悪化させてしまう例) を仮定した。

フォトン・フラックスは、AM1.5 以下程度のもの、AM0、AM0 の 3.6 倍程度集光したものを仮定した。

シミュレーション条件設定の考え方は以下のとおりである。

キャリア捕獲生成レートのエネルギーレベル依存性を解析することが目的であるため、モビリティギャップ中央部で、深い準位がバンドテールより大きくなっている DB17 を主に検討することにした。現状のデバイスは DB15 程度に抑え込んであるため、DB15 の評価も重要であり、比較検討のため行った。

フォトン・フラックスに関しては、エネルギー分解解析法では、再結合電流は本来のものと比べて小さくなるので、分解能を上げるために、フォトン・フラックスが大きい AM0 を用いた。AM0 でもエネルギーレベル依存性がはっきり見えない場合は、AM0 の 3.6 倍集光を用いた。また、現状の太陽電池の標準である AM1.5 (今回用いたのは AM1.5 以下程度のもの) は、比較評価として重要である。合わせて行った。

■太陽電池特性の i 層厚依存性

以下の 3 つの場合について検討した。

- ・ [Case II] & [DB17] & [AM0]
- ・ [Case II] & [DB15] & [AM0 の 3.6 倍集光]
- ・ [Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復 (実使用条件に近いフォトン閉じ込め)]

■エネルギー分解解析

以下の 5 つの場合について検討した。

- ・ [Case II] & [DB17] & [AM0]
- ・ [Case II] & [DB15] & [AM0]
- ・ [Case II] & [DB17] & [AM0 の 3.6 倍集光]
- ・ [Case II] & [DB15] & [AM0 の 3.6 倍集光]
- ・ [Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]

(Case I : Hack と Shur の論文を基にしたパラメータ (表 3.1.2.1))

(Case II : Fantoni の論文を基にしたパラメータ (表 3.1.2.1))

3.6.2 p-i-n 太陽電池特性の i 層厚依存性

シミュレーションモデル：[Case II] & [DB17] & [AM0]

a-Si p-i-n構造でのシミュレーションによる太陽電池I-V特性は[49-53]、i層の厚さを関数として図3.6.2.1に示した。また、このI-V特性から、 J_{sc} 、 V_{oc} 、FF、 η に対し、i層の厚さ依存性を、それぞれ、図3.6.2.2、図3.6.2.3、図3.6.2.4、図3.6.2.5に示した。

図3.6.2.1では、i層厚が300nmまでと300nm以上において、異なる特性が見られる。i層厚が300nmまでは、i層が厚くなると、光による電子・ホール生成レートが増加し、電流は増加する。アモルファスでは、p/i層、n/i層境界部において、i層に拡散したホール、電子が準位にトラップされるために、電場の遮蔽が起こる(図3.6.3.3参照)。それによりドリフト電流の駆動力は悪化する。フォワードバイアスをかけると、i層での電界が弱まることにより再結合電流は増加し、光電流が減少する。この光電流のバイアス依存性はi層厚を厚くすると、電場は更に小さくなるため、光電流減少は大きくなる。その様子は、I-Vカーブのi層厚依存性に見えている。i層厚が400nm以上では、i層厚増加時、光による電子・ホール生成レート増加に伴う電流増加よりも、i層厚増加による再結合電流増加に伴う電流減少が僅かに上回ると考えられる。図3.6.2.3は、 V_{oc} のi層厚依存性である。i層厚が300nmまでは、 J_{sc} の増加に伴い V_{oc} は減少している。一般的に見られる、 J_{sc} が増加すると V_{oc} も増加することと逆である。i層厚が400nm以上では、 J_{sc} の減少に伴い V_{oc} も減少していることは、一般的に見られる現象である。図3.6.2.5は、効率 η のi層厚依存性である。効率 η が2%程度と小さい。光子・フラックスの(2.1.3.2)式から、1.72eV以下の光子が吸収できないことによる理論上の最大効率は28%と計算できる。これに対して非常に小さいのは、2.1.3章で述べた様に、光の吸収経路は1往復のみを設定しているために、多くの入射光子が太陽電池に吸収されないことが原因と考えられる。実際のデバイスで工夫されているように光閉じ込めを仮定したシミュレーション(式(2.1.3.4))にすれば効率は上がるが、本研究の目的は効率の再現ではないので、HackとShurと同じ(2.1.3.1)式の光ジェネレーションで良いとした。

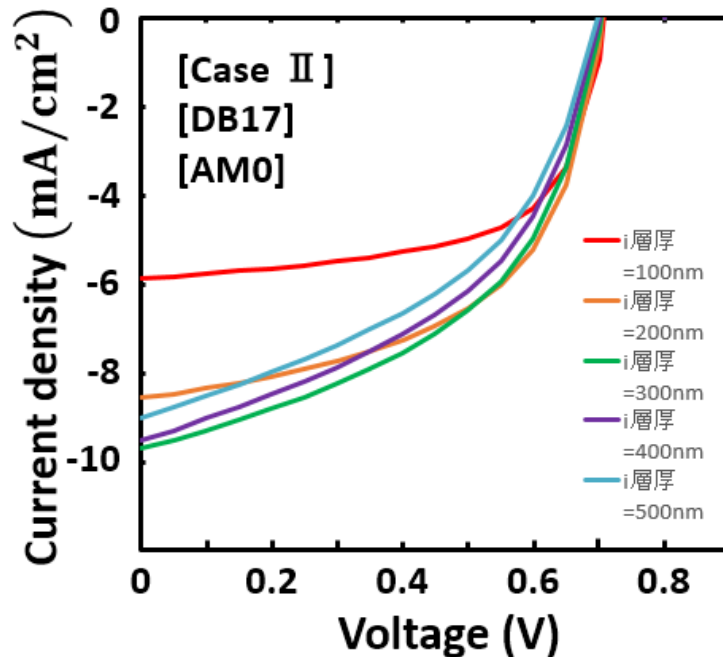


図 3.6.2.1 [Case II] & [DB17] & [AM0]モデル：a-Si p-i-n 構造でのシミュレーションによる太陽電池 I-V 特性は、i 層の厚さ(100nm, 200nm, 300nm, 400nm, 500nm)を関数として示した。i 層厚が 300nm までと 300nm 以上において、異なる特性が見られる。

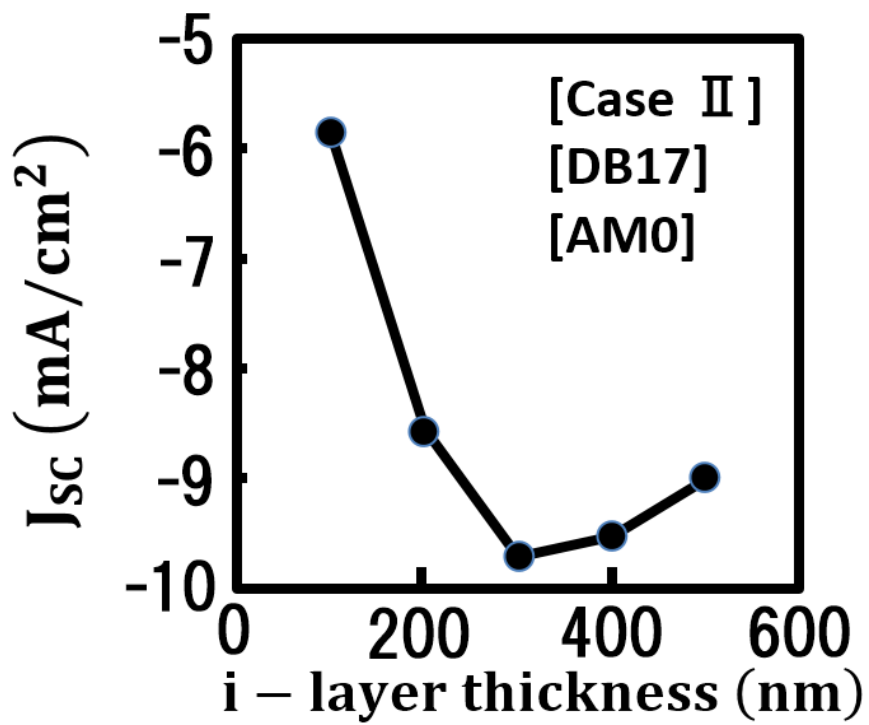


図 3. 6. 2. 2 [Case II] & [DB17] & [AM0]モデル： J_{sc} の i 層の厚さ依存性

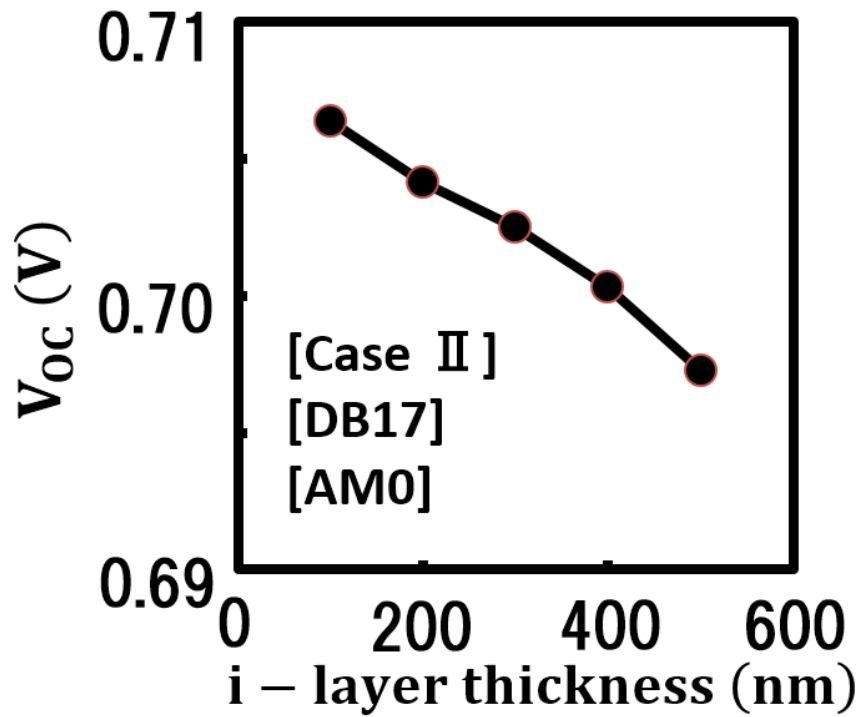


図 3. 6. 2. 3 [Case II] & [DB17] & [AM0]モデル： V_{oc} の i 層の厚さ依存性

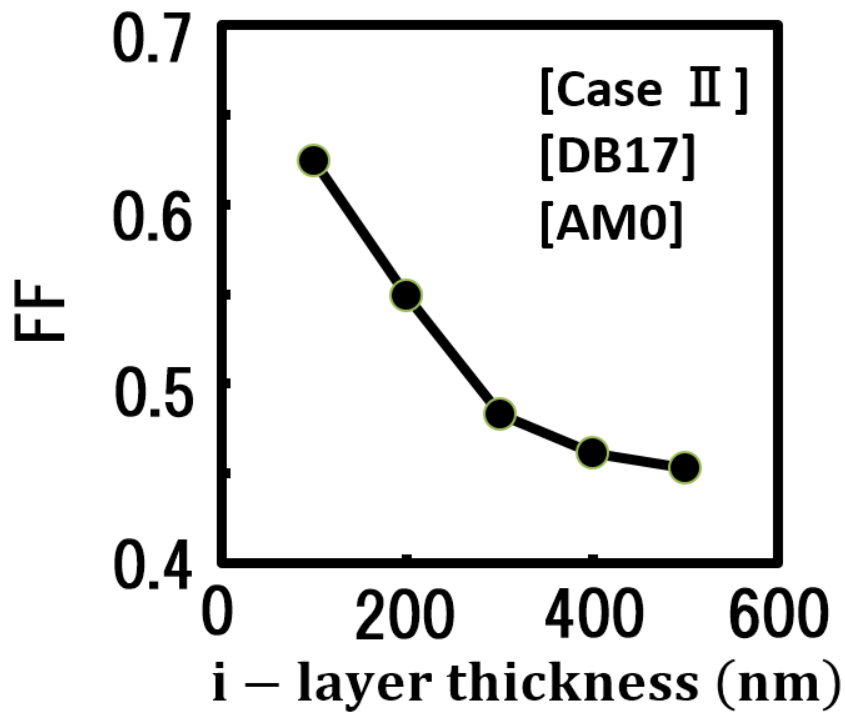


図 3.6.2.4 [Case II] & [DB17] & [AM0]モデル : FF の i 層の厚さ依存性

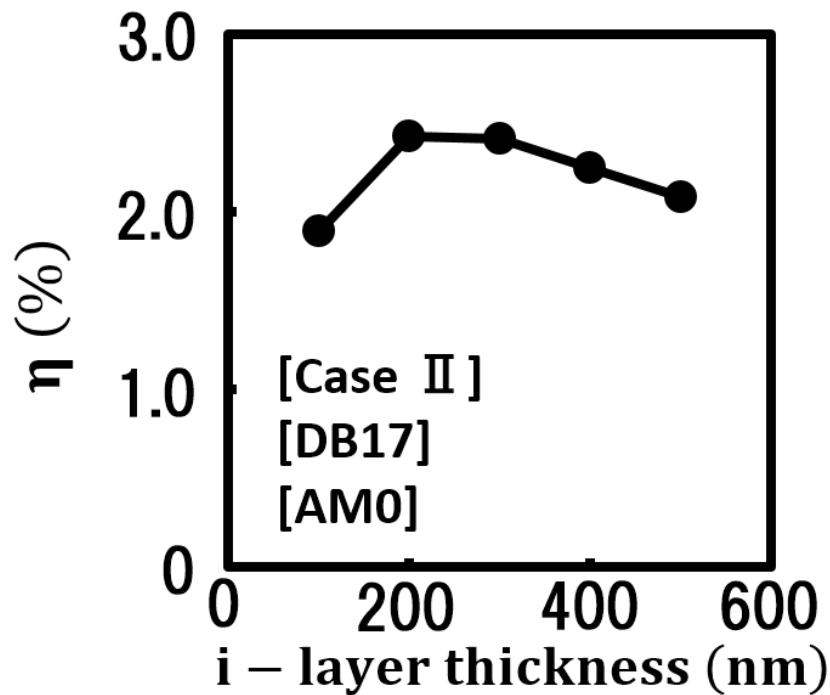


図 3.6.2.5 [Case II] & [DB17] & [AM0]モデル : 効率 η の i 層の厚さ依存性。 η が 2%程度と小さい。光の吸収経路は 1 往復のみを設定しているために、多くの入射フォトンが太陽電池に吸収されないことが原因と考えられる。

シミュレーションモデル：[Case II] & [DB15] & [AM0の3.6倍集光]

前述した[Case II] & [DB17] & [AM0]のI-V特性に対し、再結合電流減らすことと、光ジェネレーションレートを増加させることで状況がどのように変わるかを示す。ここでは、深い準位の状態密度をDB17からDB15に減らす、フォトン・フラックスは集光(AM0の3.6倍集光)させることを仮定した。

図3.6.2.6は、i層の厚さを関数としたI-V特性である。図3.6.2.1とは様子が変わっている。i層が厚くなると、光による電子・ホール生成レートが増加し、電流は増加する(図3.6.2.7の J_{sc} のi層厚依存性も同様)。アモルファスでは、フォワードバイアスをかけると、i層での電界が弱まることによる再結合電流増加し、光電流が減少する。この光電流のバイアス依存性はi層厚を厚くすると、光電流減少は大きくなる(図3.6.2.1のi層厚が300nmまでと同じ理由)。その様子が図3.6.2.6 I-Vカーブのi層厚依存性、および、図3.6.2.8 V_{oc} のi層厚依存性に見えている。一般的には、 J_{sc} が増加すると V_{oc} も増加するが、ここでは、 V_{oc} はほぼ一定値をとっている。図3.6.2.9はFF、図3.6.2.10は η の図である。

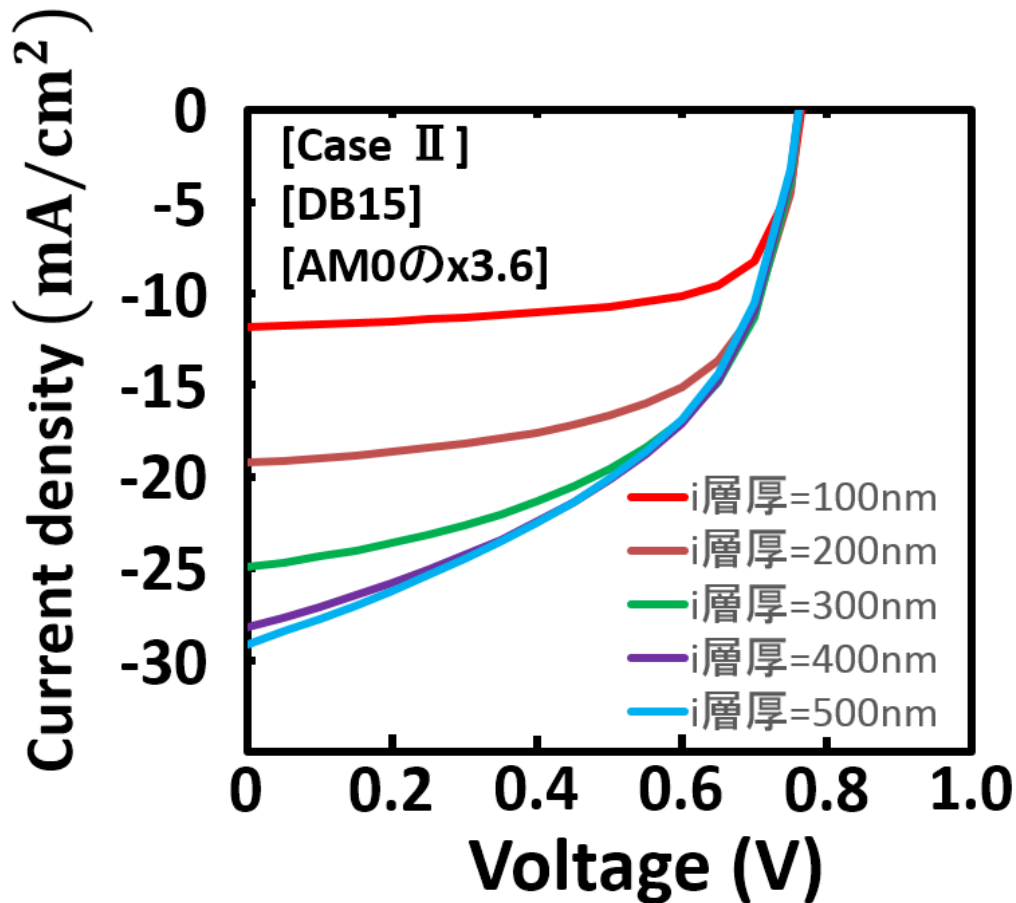


図3.6.2.6 [Case II] & [DB15] & [AM0の3.6倍集光]モデル: a-Si p-i-n 構造でのシミュレーションによる太陽電池 I-V 特性は、i 層の厚さ(100nm, 200nm, 300nm, 400nm, 500nm)を関数として示した。図3.6.2.1[Case II] & [DB17] & [AM0]のI-V特性に対し、再結合電流減らすことと、光ジェネレーションレートを増加させることを仮定。図3.6.2.1とは様子が変わり i 層が厚くなると、光による電子・ホール生成レートが増加し、電流は増加するが、トラップ準位による再結合電流も増加するため、I-V カーブでのバイアスに対する電流減少は大きくなる。

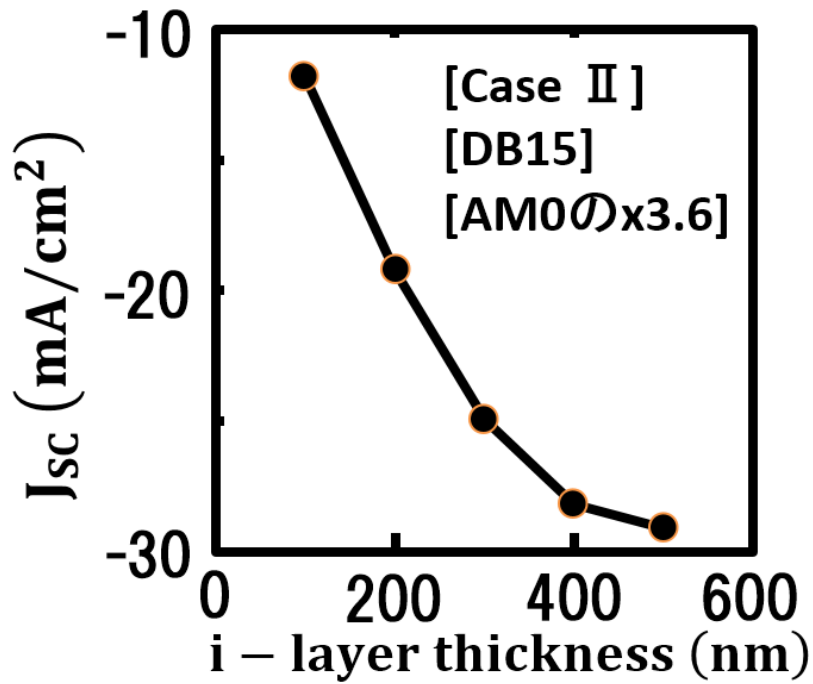


図 3.6.2.7 [Case II] & [DB15] & [AM0 の 3.6 倍集光]モデル: J_{sc} の i 層の厚さ依存性。 i 層が厚くなると、光による電子・ホール生成レートが増加し、電流は増加する

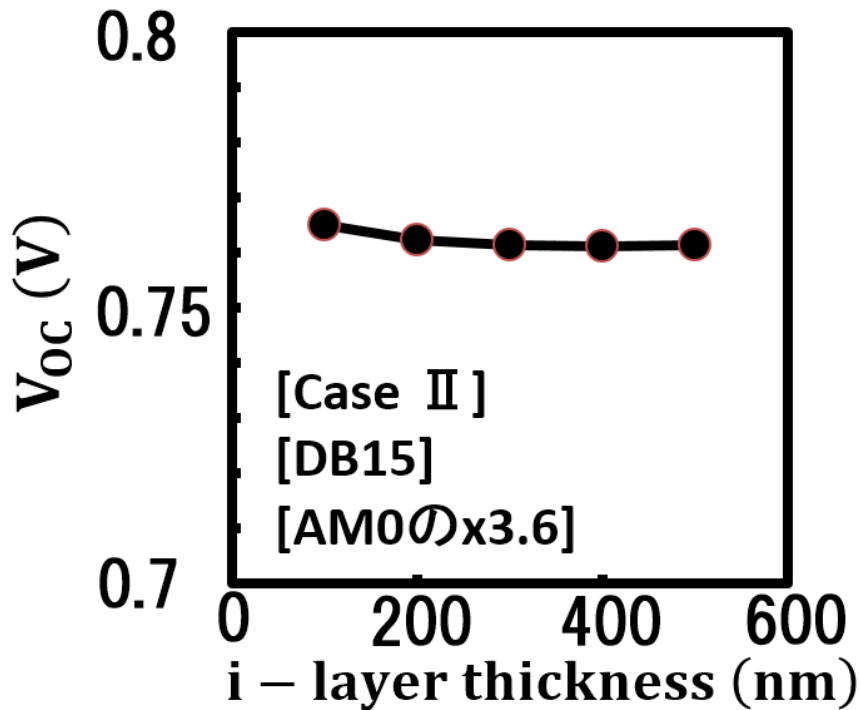


図 3.6.2.8 [Case II] & [DB15] & [AM0 の 3.6 倍集光]モデル: V_{oc} の i 層の厚さ依存性。一般的には、 J_{sc} が増加すると V_{oc} も増加するが、ここでは、 V_{oc} はほぼ一定値をとっている。 i 層での電界が弱まることによる再結合電流増加による。

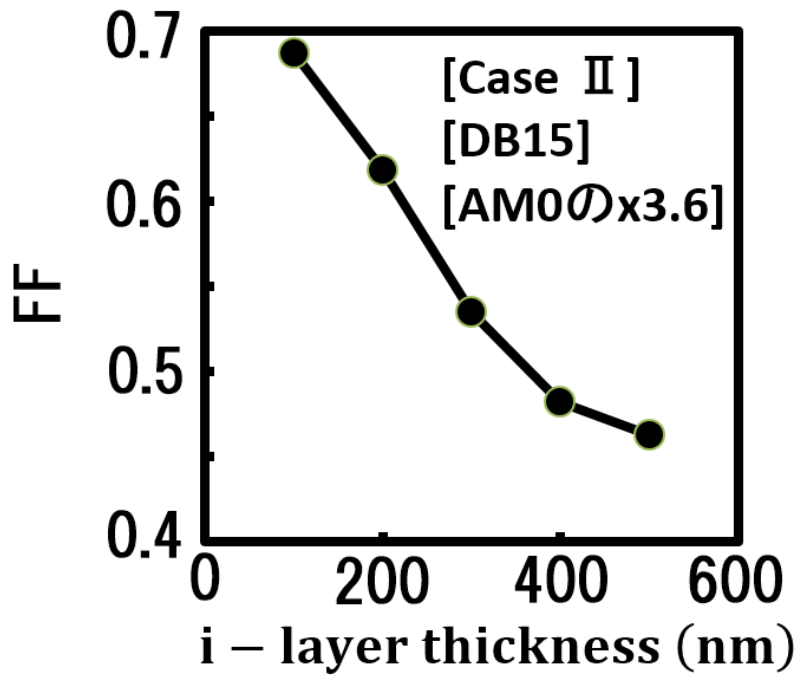


図 3.6.2.9 [Case II] & [DB15] & [AM0 の 3.6 倍集光]モデル: FF の i 層の厚さ依存性

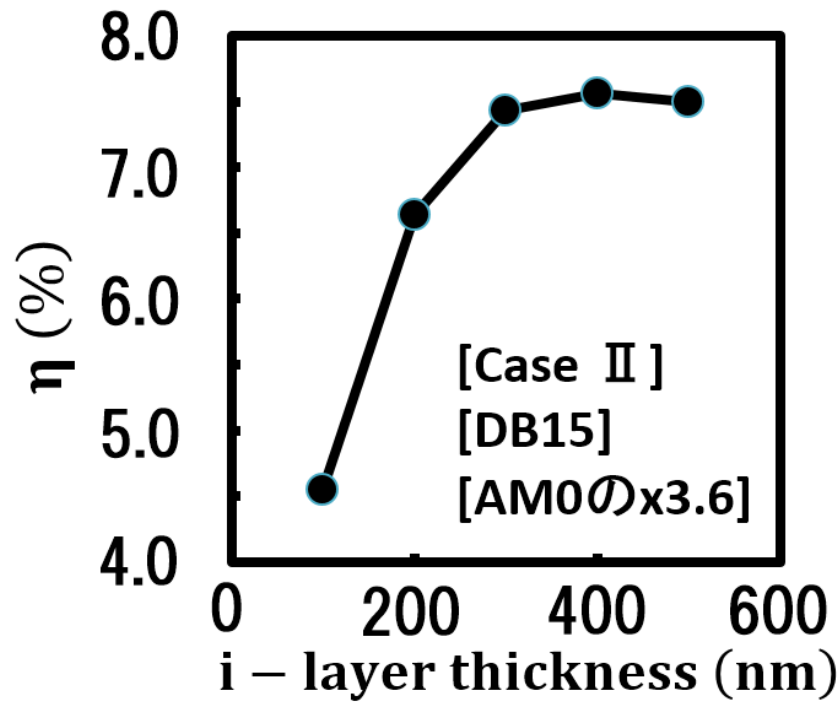


図 3.6.2.10 [Case II] & [DB15] & [AM0 の 3.6 倍集光]モデル: 集光にもかかわらず、効率 η が 8%程度と小さい。光の吸収経路は 1 往復のみを設定しているために、多くの入射光子が太陽電池に吸収されないことが原因と考えられる。

シミュレーションモデル：[Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復]

前述した[Case II] & [DB17] & [AM0]の I-V 特性に対し、光路の往復回数を増やし、実使用条件に近い太陽電池の I-V 特性を調べた。光ジェネレーションレートは i 層の厚さに依存しない、捕獲生成プロセスは i 層の厚さに依存することを仮定した。

図 3.6.2.11 は、i 層の厚さを関数とした I-V 特性である。i 層が厚くなると、再結合電流が増加し電流は減少する(図 3.6.2.12 の J_{sc} の i 層厚依存性も同様)。ただし、i 層厚が 100nm では、i 層厚が 200nm よりも、 J_{sc} が小さい。一般的な太陽電池特性である J_{sc} が減少すると V_{oc} も減少する様子が見えている。図 3.6.2.13 は V_{oc} 、図 3.6.2.14 は FF、図 3.6.2.15 は η の図である。効率 η は、図 3.6.2.5 と比べ吸収された光子が多いため効率は 3 倍程である。

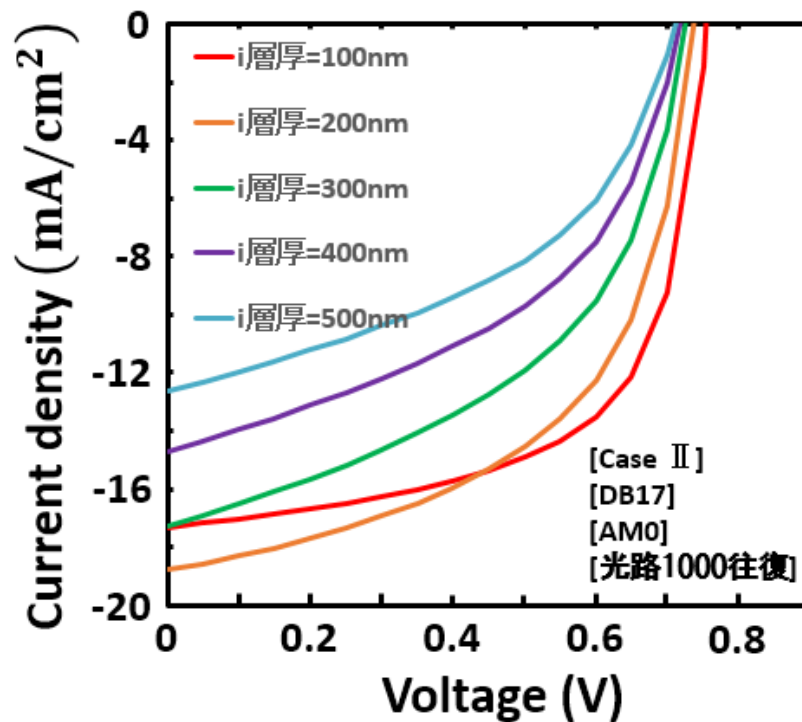


図 3.6.2.11 [Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復]モデル：a-Si p-i-n 構造でのシミュレーションによる太陽電池 I-V 特性は、i 層の厚さ (100nm, 200nm, 300nm, 400nm, 500nm) を関数として示した。光路の往復回数を増やし、実使用条件に近い光子閉じ込めを仮定した。i 層が厚くなると、再結合電流が増加し電流は減少する。ただし、i 層厚が 100nm では、i 層厚が 200nm よりも、 J_{sc} が小さい。

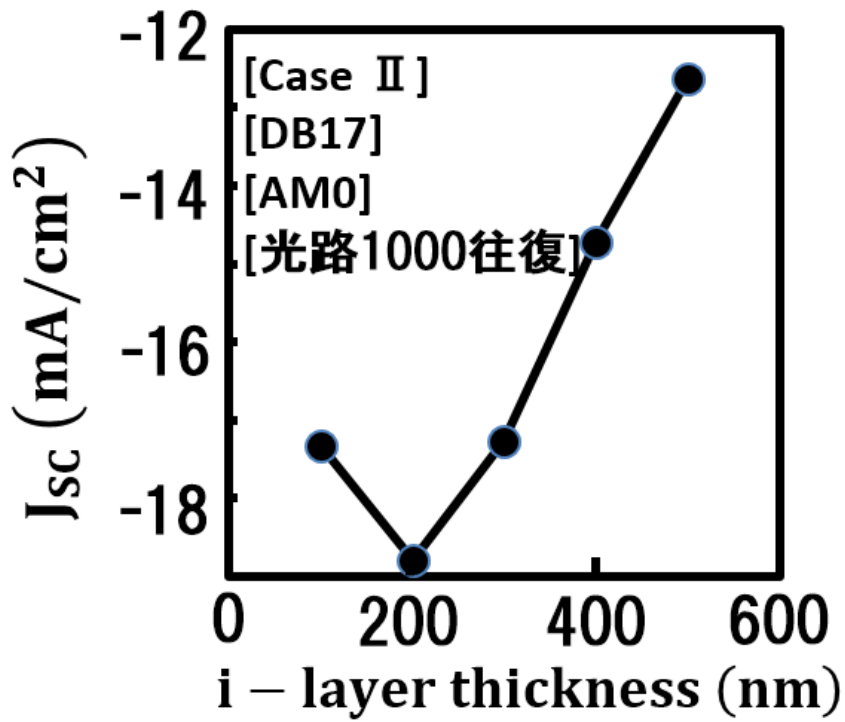


図 3.6.2.12 [Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復]モデル： J_{sc} の i 層の厚さ依存性

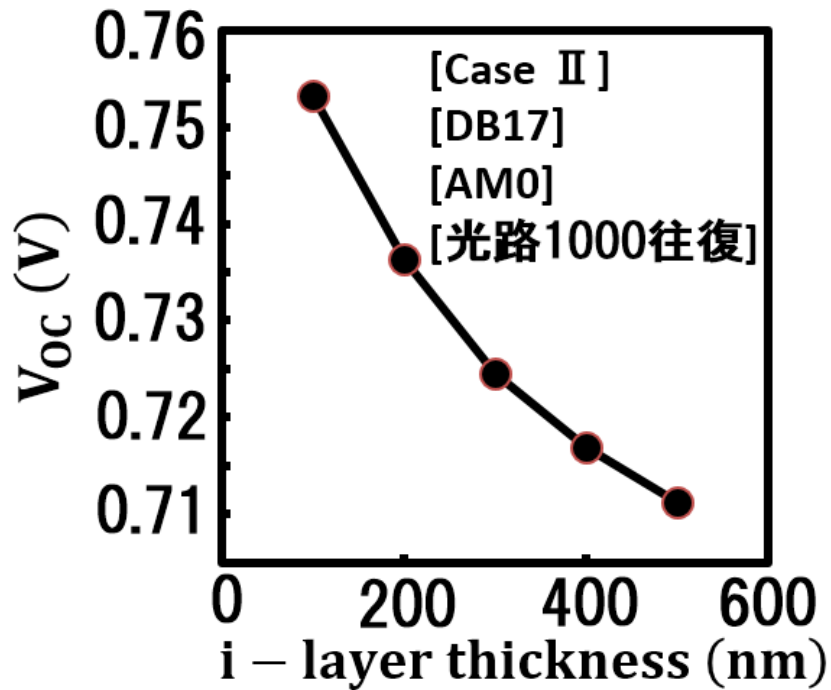


図 3.6.2.13 [Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復]モデル： V_{oc} の i 層の厚さ依存性

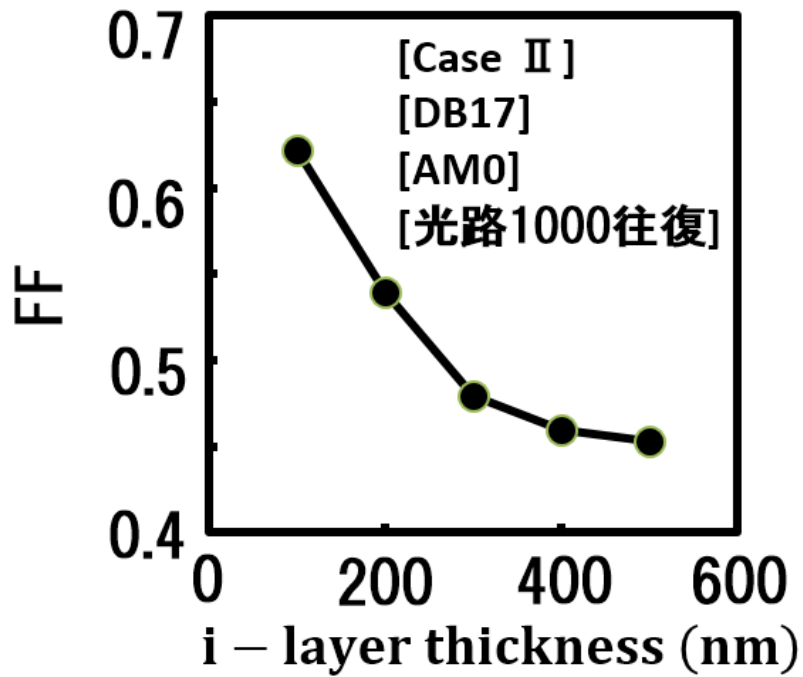


図 3.6.2.14 [Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復]モデル：FF の i 層の厚さ依存性

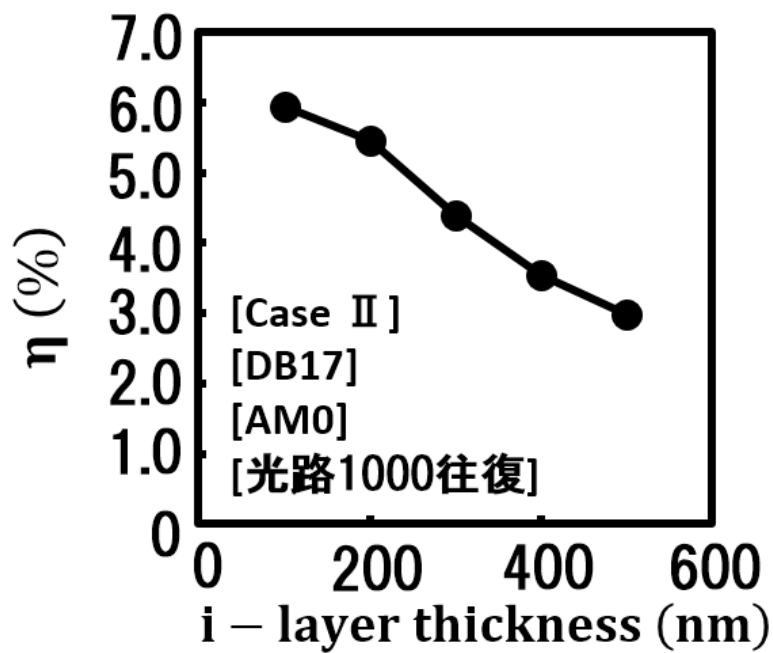


図 3.6.2.15 [Case II] & [DB17] & [AM0] & [光路 1000 往復]モデル：効率 η の i 層の厚さ依存性。
図 3.6.2.5 と比べ吸収された光子が多いため効率は 3 倍程である。

3.6.3 p-i-n 太陽電池の内部特性

a-Si p-i-n 太陽電池に光を当て、バイアス 0V のときの、ポジションに対する各キャリア濃度、チャージ濃度、電場、電流、バンド図を示す。シミュレーション条件は、表 3.1.2.1 に示したパラメータの Case II、深い準位の状態密度の大きさは、 N_g^A N_g^D が $1 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ (DB17 と表示)、フォトン・フラックスは AM0、光路は 1 往復を仮定した。

図 3.6.3.1 は、ポジションに対する各キャリア濃度を示した図である。n, p はバンドの電子、ホール濃度、nh, ph はバンドテールにトラップされた電子、ホール濃度、nt, pt は深い準位にトラップされた電子、ホール濃度である。

図 3.6.3.2 は、ポジションに対するチャージ濃度を示した図である。ここでは、モビリティギャップ内に局在した DOS が存在しない場合を比較のために載せた (破線)。i 層における $X=50\text{nm}$, 550nm 付近では、それぞれ、p 層, n 層から拡散してきたホール, 電子がトラップされている。DOS が存在しないことを仮定した場合においても、理想は i 層内では電荷中性だが、様々な効果により帯電している。

図 3.6.3.3 は、ポジションに対する電場を示した図である。この図においてもモビリティギャップ内に局在した DOS が存在しない場合を比較のために載せた (破線)。図 3.6.3.2 と合わせて考えると、p 層, n 層から i 層に拡散し、トラップされたホール, 電子が電場を遮蔽している。それにより、デバイス中央部に向けて、電場が減衰している。

図 3.6.3.4 は、ポジションに対する電子電流、ホール電流、電子電流とホール電流との和 (全電流) を示した図である。電流連続と詳細釣り合いを満たすため、ポジションに対して全電流は一定値になる。デバイスの両端では、表面再結合により電子電流とホール電流はゼロになる。

図 3.6.3.5 は、ポジションに対するバンド図である。図中のエネルギー 0eV が熱平衡のときのフェルミレベルである。黒の実線は、コンダクションバンドとバレンスバンドのエネルギーレベル E_c と E_v 、青と赤の実線は、それぞれ、バンド電子とホールの擬フェルミレベル E_{fn} と E_{fp} 、青と赤の破線は、それぞれ、モビリティギャップ内の準位にトラップされた電子とホールの擬フェルミレベル $E_{f_{tn}}^A$ (式 (3.3.5.4)) と $E_{f_{tp}}^D$ (式 (3.3.5.12)) である。デバイスの両端では、表面再結合により電子とホールの擬フェルミレベルは一致してゼロになる。

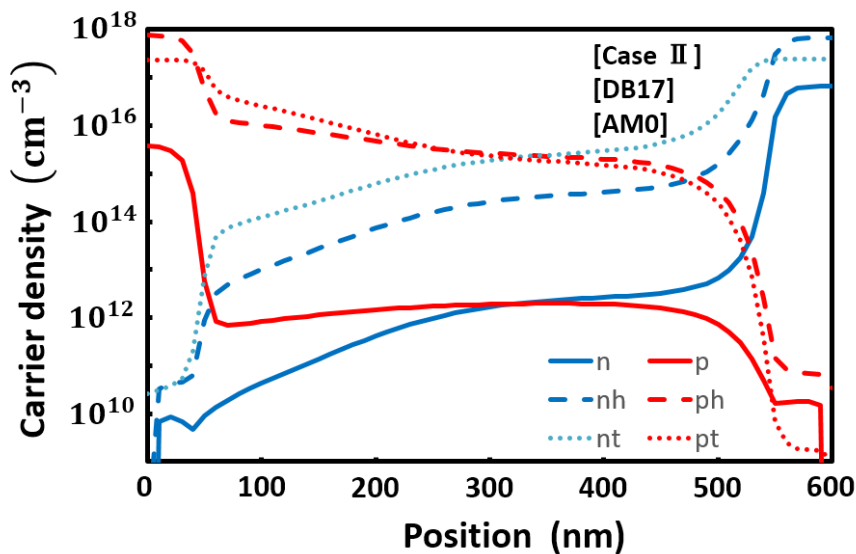


図 3.6.3.1 [Case II] & [DB17] & [AM0]を仮定。p-i-n 太陽電池に光を当て、バイアス 0V のときの、ポジションに対する各キャリア濃度図。n, p はバンドの電子、ホール濃度、nh, ph はバンドテールにトラップされた電子、ホール濃度、nt, pt は深い準位の電子、ホール濃度。

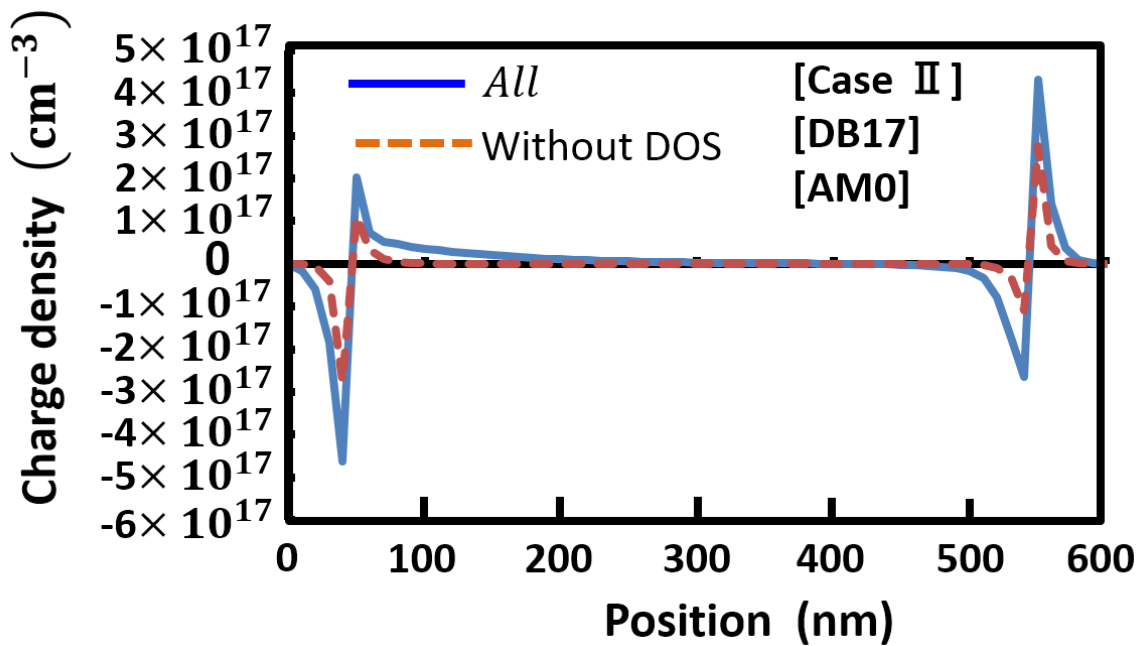


図 3.6.3.2 [Case II] & [DB17] & [AM0]を仮定。ポジションに対するチャージ濃度を示した図。ここでは、モビリティギャップ内に局在した DOS が存在しないことを仮定した場合を比較のために載せている (Without DOS:破線)。

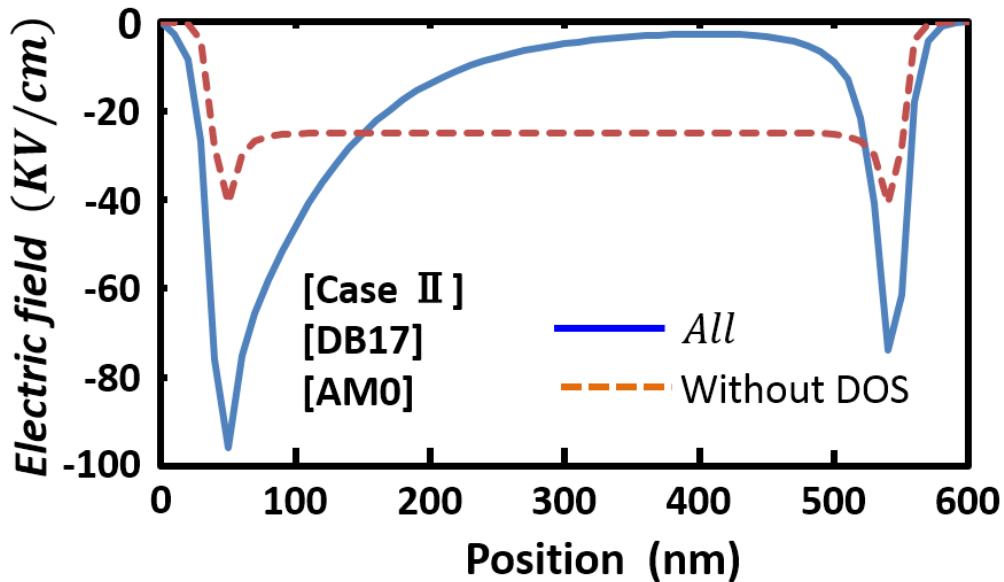


図 3.6.3.3 [Case II] & [DB17] & [AM0]を仮定。ポジションに対する電場を示した図。図 3.6.3.2 と合わせて考えると、モビリティギャップ内に DOS が存在する場合は(A11)、p 層, n 層から i 層に拡散し、トラップされたホール, 電子が電場を遮蔽している。それにより、デバイス中央部に向けて、電場が減衰している。局在した DOS が存在しない場合を比較のために載せた (Without DOS:破線)。

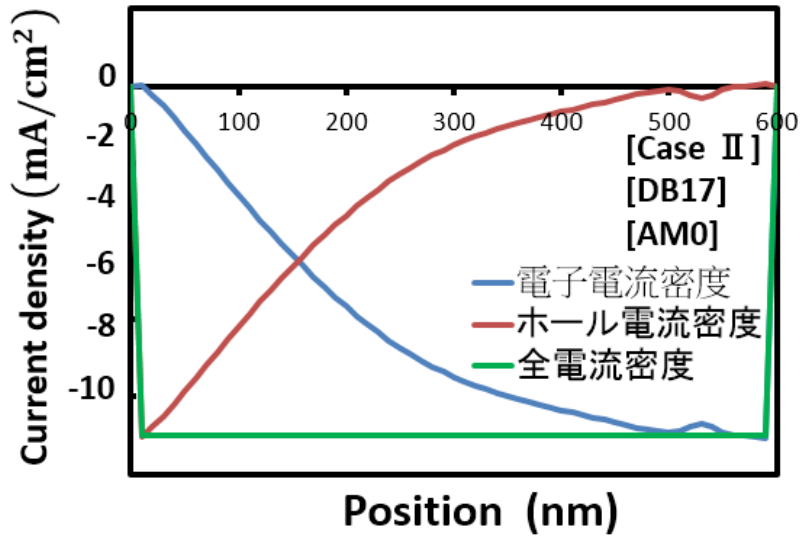


図 3.6.3.4 [Case II] & [DB17] & [AM0]を仮定。p-i-n 太陽電池に光を当て、バイアス 0V のときの、ポジションに対する電子電流、ホール電流、電子電流とホール電流との和（全電流）を示した図。電流連続と詳細釣り合いを満たすため、ポジションに対して全電流は一定値になる。デバイスの両端では、表面再結合により電子電流とホール電流はゼロになる。

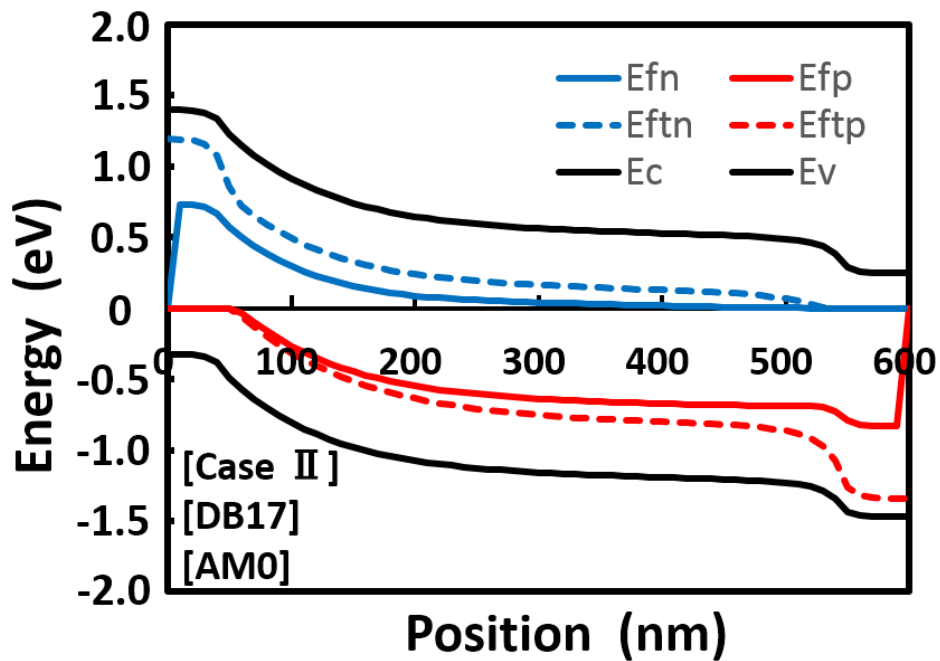


図 3.6.3.5 [Case II] & [DB17] & [AM0]を仮定。p-i-n 太陽電池に光を当て、バイアス 0V のときの、ポジションに対するバンド図。図中のエネルギー 0eV が熱平衡のときのフェルミレベルである。黒の実線は、コンダクションバンドとバレンスバンドのエネルギーレベル E_c と E_v 、青と赤の実線は、それぞれ、バンド電子とホールの擬フェルミレベル E_{fn} と E_{fp} 、青と赤の破線は、それぞれ、モビリティギャップ内の準位にトラップされた電子とホールの擬フェルミレベル E_{ftn}^A (式(3.3.5.4)) と E_{ftp}^D (式(3.3.5.12)) である。デバイスの両端では、表面再結合により電子とホールの擬フェルミレベルは一致してゼロになる。

3.7 エネルギー分解解析

3.7.1 エネルギー分解解析方法

モビリティギャップ内の準位を介してのキャリアの捕獲生成プロセスは、主に、DOS、分布関数、捕獲断面積によって決められる。モビリティギャップ内トラップ準位のどのエネルギーレベルが最もデバイスのパフォーマンスに影響を与えるかを調べるため、エネルギーレベル E において、狭いエネルギーウィンドウのみで捕獲生成プロセスが起こることを仮定したエネルギー分解解析法を考案した。エネルギー分解解析法は、詳細釣り合いをベースにしている。詳細釣り合いが成り立つ理由は、多くの場合、輸送の特徴は主にバンドキャリアによって決定され、エネルギーレベル E にトラップされたキャリアの動きは無視できると仮定できるためである。それゆえ、複数存在するエネルギーレベル E における、輸送特性への寄与は、ほとんど、互いに独立であり、各エネルギーレベル E での捕獲生成プロセスの強さを評価することが可能である。実際には、モビリティギャップ内のいくつかのエネルギーレベル E でのトラップ準位中のキャリアは同時にキャリア輸送に寄与している。そのことから、エネルギー分解解析法で評価した捕獲生成レートの強さは、定性的に正しい。図 3.7.1.1 は、本研究で提案するエネルギー分解解析法を説明した図である。捕獲生成プロセスが行われるエネルギーウィンドウは、10meV を仮定し、 E_V から E_C まで各エネルギーレベル E での捕獲生成プロセスの強さを評価する。本研究で用いた状態密度も示した。

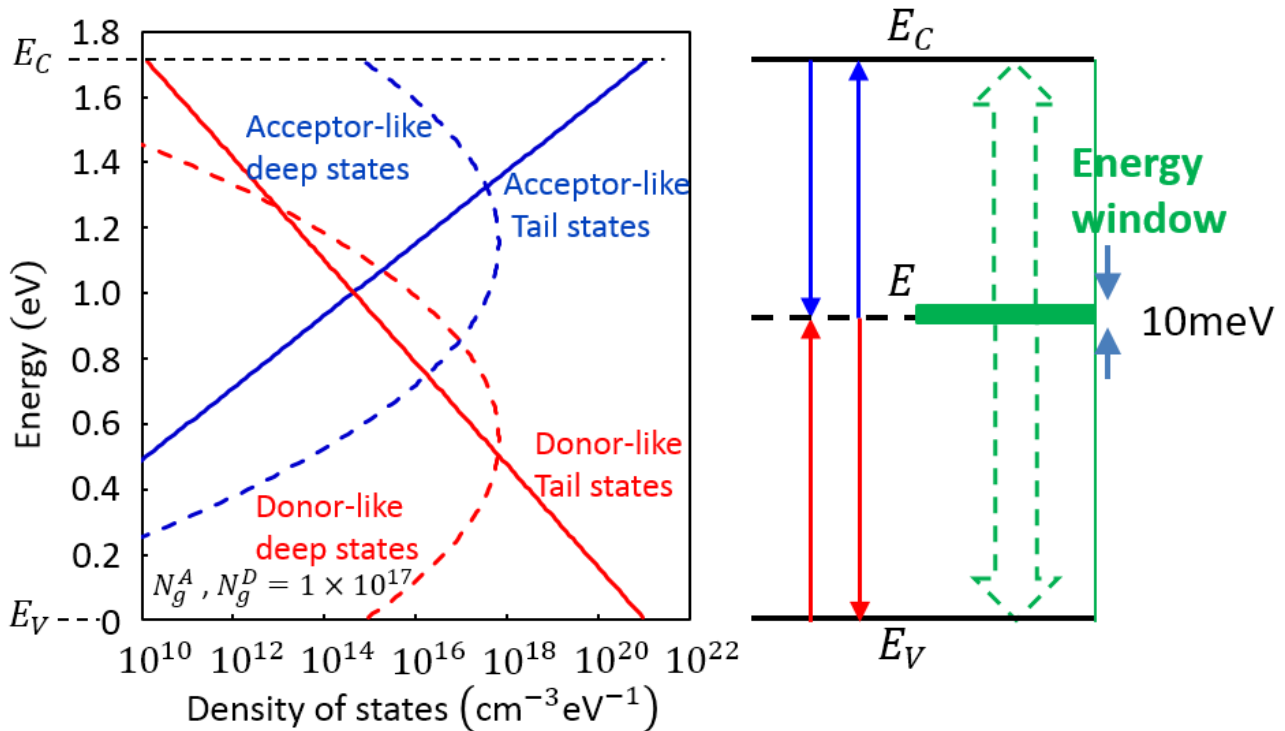


図 3.7.1.1 本研究で提案するエネルギー分解解析法を説明した図。捕獲生成プロセスが行われるエネルギーウィンドウは、10meV を仮定し、 E_V から E_C まで各エネルギーレベル E での捕獲生成プロセスの強さを評価する。

3.7.2 エネルギー分解解析法と SRH モデルとの違い

エネルギー分解解析法と通常の SRH モデルとの違いは、エネルギー分解解析法では、捕獲生成プロセスに関し、モビリティギャップ内の連続した実効的な DOS を考慮していることにある。言い方を変え、バンドの少数キャリアがトラップに捕えられ消滅するまでの実効的なキャリア寿命 (lifetime) τ のエネルギー依存性を考慮している。SRH モデルでは、バンドの少数キャリアがトラップに捕えられ消滅するまでの平均寿命 τ はエネルギーレベルに対して一定としている。

SRH モデルでの電子、ホール それぞれ τ_n, τ_p は、

$$\tau_n = \frac{1}{v_{th} \sigma_n N_t} \quad (3.7.2.1)$$

$$\tau_p = \frac{1}{v_{th} \sigma_p N_t} \quad (3.7.2.2)$$

としてモデル化されている。 v_{th} は熱速度、 σ_n, σ_p はそれぞれ電子、ホールの捕獲断面積、 N_t はトラップ濃度である。捕獲レートと生成レートの差である正味の再結合レート $R_{SRH}(E)$ は以下のとおりである。

$$R_{SRH}(E) = \frac{np - n_i^2}{\tau_p \left(n + N_C \exp\left(\frac{E - E_C}{k_B T}\right) \right) + \tau_n \left(p + N_V \exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right) \right)} \quad (3.7.2.3)$$

n_i は真性キャリア密度、 N_C は CB の実効状態密度、 N_V は VB の実効状態密度、 k_B はボルツマン定数、 T はシステムの温度である

正味の再結合レート $R_{SRH}(E)$ が式 (3.7.2.3) の場合の、 J_{SC} のトラップエネルギーレベル E 依存性を図 3.7.2.1 に示す。 $\tau_n = 1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ $\tau_p = 1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ を仮定した。再結合電流は、モビリティギャップの中央付近が 1 番大きく、バンド端そばほど小さいが、その差は僅か 0.03 mA/cm^2 程である。

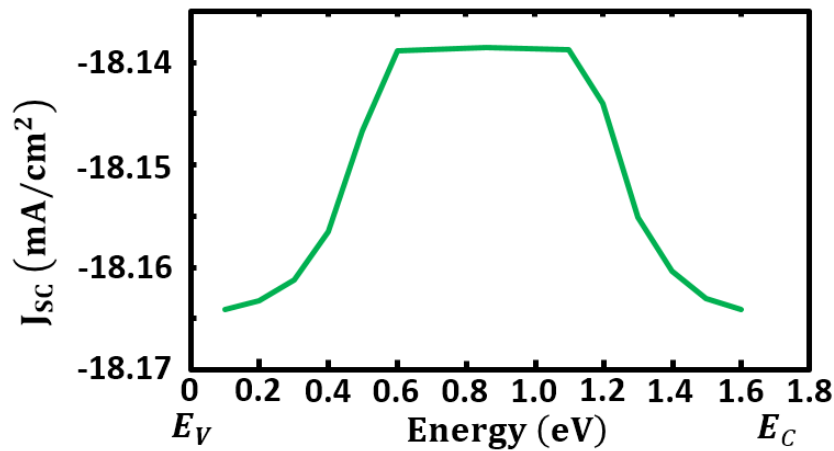


図 3.7.2.1 正味の再結合レート $R_{SRH}(E)$ が式 (3.7.2.3) の場合の、 J_{SC} のトラップレベル E 依存性。 $\tau_n = 1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ $\tau_p = 1 \times 10^{-7} \text{ sec}$ を仮定した。再結合電流は、モビリティギャップの中央付近が 1 番大きく、バンド端そばほど小さいが、差は僅か 0.03 mA/cm^2 程である。

3.7.3 I-V 特性のトラップエネルギーレベル依存性

3.6.1 章で述べたシミュレーション条件に対するエネルギー分解解析法を用いた解析結果を本章で示す。I-V 特性図と、I-V 特性で生じている現象の物理的なメカニズムの説明図は、下記のとおりである。

シミュレーション条件	I-V 特性図	物理的なメカニズム説明図
[Case II] & [DB17] & [AM0]	図 3.7.3.1 ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$) 図 3.7.3.3 ($0.86\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}$)	図 3.7.3.2 ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.6\text{eV}$)
[Case II] & [DB17] & [AM0 の 3.6 倍集光]	図 3.7.3.4 ($0.86\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}$)	図 3.7.3.5 ($1.1\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}$)
[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]	図 3.7.3.6 ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$)	図 3.7.3.7 ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.6\text{eV}$)

ここでは、シミュレーション条件 [Case II] & [DB17] & [AM0] を例に取り説明する。

エネルギー分解解析法を用いた幾つかのエネルギーレベル E での本デバイスの I-V 特性は図 3.7.3.1 に示した。図は、ドナーライク・準位を考察しているため、モビリティギャップ内の下半分のエネルギー領域のみを示している。エネルギー分解解析法による I-V 特性は、色を付けた実線である。全てのトラップ準位において同時に捕獲生成プロセスを考慮した I-V 特性は破線 (A11) で示した。A11 は、エネルギー分解解析法による I-V 特性と比べ、再結合電流は大きいため、I-V カーブは小さい。トラップ準位がイントリンシックレベル E_i にあると仮定したときの I-V 特性は点線 (SRH) で図中に示した。SRH は、図 3.6.3.3 で示した様に、電場遮断は少ないため、フォワードバイアスを大きくしたときの再結合電流の増加は大きくなく、モビリティギャップ内に連続した DOS が存在する場合と比較し、 V_{oc} は大きい。エネルギー分解解析法による J_{sc} は、モビリティギャップ内において強いエネルギーレベル依存性を持つことが分かる (拡大図参照)。バンドテールは、モビリティギャップのセンターからバンド端に向けて、エクスポネンシャル的に増加する。従ってエネルギーレベルがバンド端に近づくにつれ、再結合電流は増加し、 J_{sc} , V_{oc} は減少する。更に、バンド端近くの J_{sc} のエネルギー依存性は大変複雑な舞いを起こす。エネルギーレベル E が 0.86eV から 0.4eV に近づくにつれ J_{sc} は減少するが、エネルギーレベル E が 0.4eV から、さらにバンド端に近づく J_{sc} は増加に転じる。

バンド端近辺での複雑な振る舞いを起こす物理的なメカニズムを明らかにするため、光照射、デバイス両端間にかかるバイアスはゼロの条件において、デバイスセンターの i 層における R_{ap} , R_{cp} , R_{dp} と正味の再結合レートである $R_{cp} - R_{dp}$ をエネルギーレベル E の関数として図 3.7.3.2(a) に示した。その特性は3つの異なる領域 Region 1, 2, 3 に区別できる。Region 1 ($0.4\text{eV} \leq E \leq 0.6\text{eV}$) では、捕獲プロセスのみで、生成プロセスはほとんど無い。電子の捕獲プロセス a^D とホール の捕獲プロセス c^D は、ほとんど等しい遷移レートであるため、準位に捕獲された電子とホールはすぐに再結合して消滅する。元のバンドに戻る電子、ホールはほとんどいない。この領域では、図 3.7.3.2(c) で示したように、ホール の分布関数 $1 - f^D(E)$ が一定状態であるのは、電子、ホール の生成プロセスが、捕獲プロセスと比較し、無視できる程度に小さいためである。強い非平衡状態にある。 $1 - f^D(E)$ の値は、バンドの電子、ホール濃度で決まる。エネルギーレベル E が VB エッジに近づく と、モビリティギャップ内の状態密度は、図 3.7.3.2 (b) に示したように、エクスポネンシャル的に増加するので、 R_{ap} , R_{cp} は増加し、それによる再結合電流は増加し、 J_{sc} は減少する。Region 2 ($0.3\text{eV} < E < 0.4\text{eV}$) では、図 3.7.3.2 (d) で示したように、ホール の生成プロセス d^D が、捕獲プロセスと比較し無視できなくなり、捕獲生成プロセスに

加わる。トラップに捕獲されたホールの一部はバレンスバンドに戻る。 R_{dp} のエネルギーレベルE依存性に関しては、生成レートに含まれている指数関数項 $\exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)$ による効果と、バンドテールがエクスポネンシャル的に増加する効果の積で、 R_{dp} は単調急速に増加する。そのため、正味の再結合レート $R_{cd} - R_{dp}$ は、Region 1での単調増加から、Region 2では減少に転じる。トラップ準位のホールの存在確率 $1 - f^D(E)$ は、生成レート R_{cd} が捕獲レートに対し、無視できないほどに増大したことにより、モビリティギャップの中央から0.4eV付近までの一定値から、急速に減少していく。エネルギーレベルEの減少に対し、状態密度(図3.7.3.2 (b))は増加するが、 $1 - f^D(E)$ の急速な減少(図3.7.3.2 (c))により、正味の再結合レート $R_{cd} - R_{dp}$ は $E = 0.4\text{eV}$ で最大値を取る。そこでは、再結合電流は最も大きく、図3.7.3.1のI-Vカーブの大きさの折り返しポイントになっている。図3.7.3.2(c)に示すようにこのエネルギーしきい値 (0.4eV) は、トラップ電子の擬フェルミエネルギー E_{ftp} に対応している。エネルギーレベルEがさらにバレンスバンド端に接近すると (Region 3: $0.1\text{ eV} < E < 0.3\text{ eV}$)、捕獲プロセス c^D と生成プロセス d^D が支配的になる。ホールの捕獲レートと生成レートはほとんど同じ大きさになる。VBからトラップ準位に捕獲されたホールは、ほとんどもとのVBに戻り、トラップにとどまるホールはほとんど存在しない。図3.7.3.2(c)で示すように、ホールの分布関数 $1 - f^D(E)$ は極端に小さくなる。このエネルギー領域では、捕獲レートと生成レートの釣り合いが取れた熱平衡状態にかなり類似した擬熱平衡状態になっている。この擬熱平衡状態に関しては、決して熱平衡状態ではなく、弱い非平衡状態であることを強調したい。詳細釣り合いの条件により、 R_{cd} と R_{dp} との間のわずかな差異は、電子の捕獲レート R_{dp} とバランスする。その結果として、 J_{sc} はバンド端に極めて近いところで回復する。 J_{sc} の折り返しのエネルギー $E=0.4\text{eV}$ は、非平衡状態から、擬平衡状態への遷移と関係があると考えられる。

上述した[Case II] & [DB17] & [AM0]の場合のエネルギーレベルがCBに近い側のI-V特性に関しては、図3.7.3.3に示した。エネルギーレベルEが1.1eVから1.4eVの間の J_{sc} の差異は小さく、I-V特性の大きさのターニングポイントは明確ではない。この件に関しては、3.7.4章で考察する。

シミュレーションモデル：[Case II] & [DB17] & [AM0]

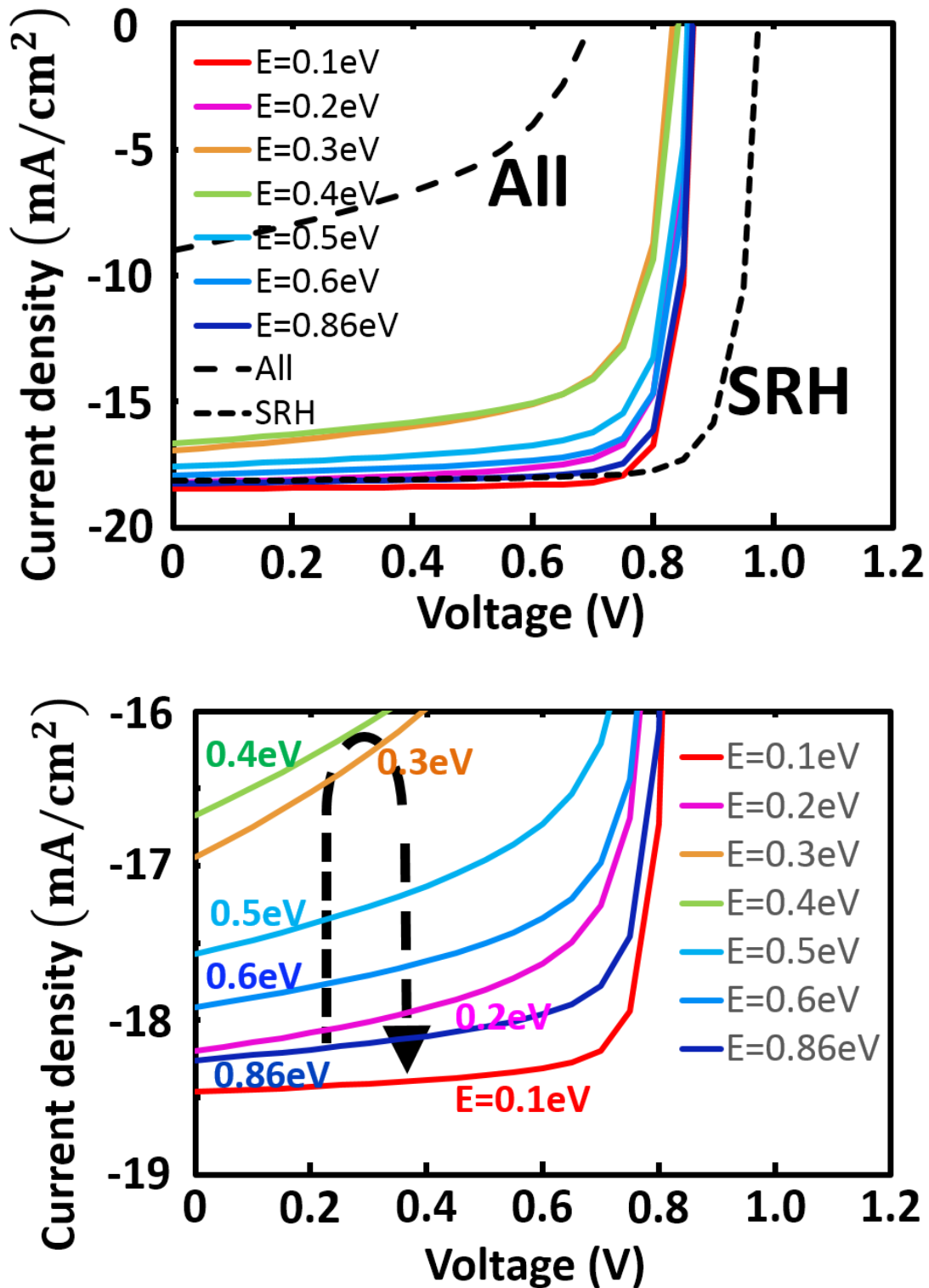


図 3.7.3.1 シミュレーション条件は、[Case II] & [DB17] & [AM0]。エネルギーレベル E [$0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$] に対しての I-V 特性。下図は上図の拡大した図。 E が 0.86eV から 0.4eV までは I-V カーブは小さくなる。 E が 0.4eV から 0.1eV は I-V カーブは大きくなる。

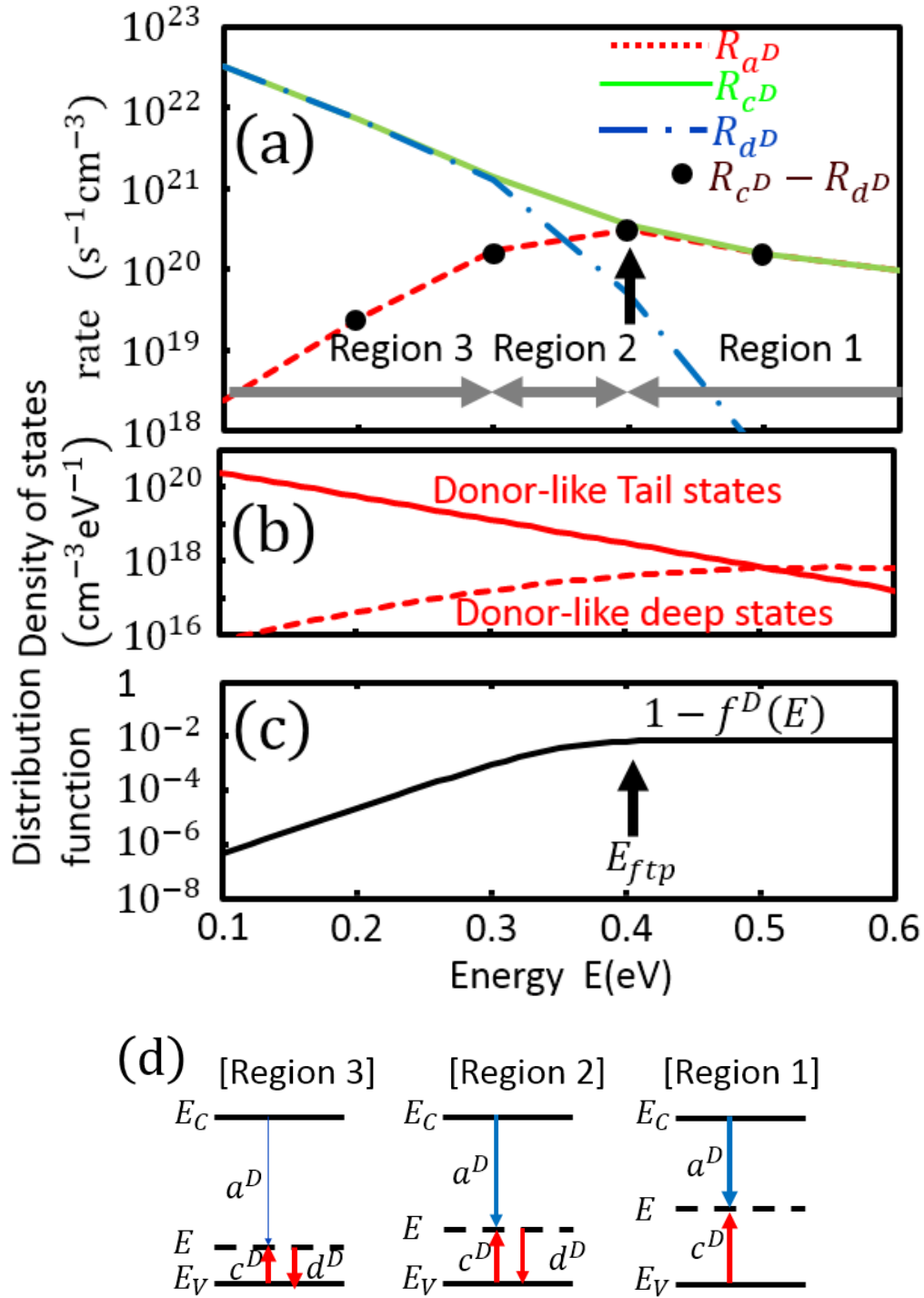


図 3.7.3.2 シミュレーション条件[Case II] & [DB17] & [AM0]、エネルギーレベル E [$0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$] に対しての物理的なメカニズム説明図。エネルギーレベル E により、4 プロセスある捕獲生成レートの大きさに差異が生じ、正味の再結合レートが変わり、再結合電流が変わる。これにより、 J_{sc} のエネルギーレベル E 依存性が生じる。(a) 捕獲生成レートのエネルギーレベル依存性。(b) ドナーライクのバンドテール、深い準位のエネルギーレベル依存性。(c) ドナーライクのホールの分布関数。(d) Region 1, 2, 3 での支配的なプロセスを示した図。

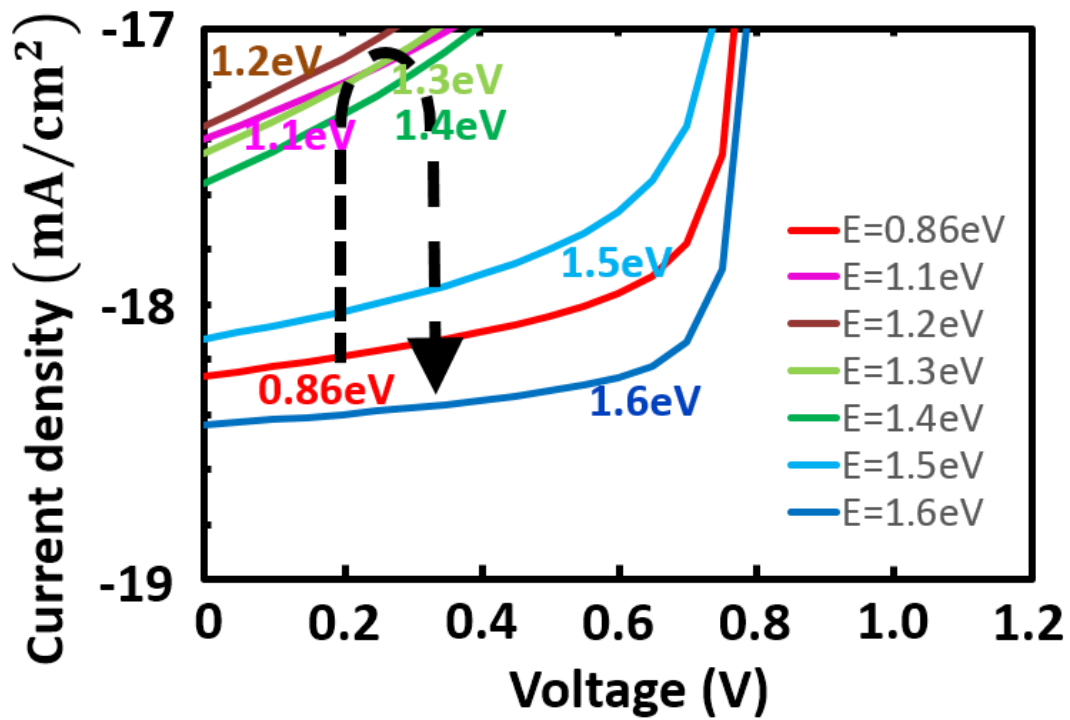


図 3.7.3.3 シミュレーション条件は、[Case II] & [DB17] & [AM0]。エネルギーレベル E $[0.86\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}]$ に対しての I-V 特性。エネルギーレベル E が 1.1eV から 1.4eV の間の J_{sc} の差異は小さく、I-V 特性のカーブの大きさのターニングポイントは明確ではない。この件に関しては、3.7.4 章で考察した。

シミュレーションモデル：[Case II] & [DB17] & [AMO の 3.6 倍集光]

シミュレーション条件[Case II] & [DB17] & [AMO の 3.6 倍集光]、エネルギーレベル E ($0.86\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}$) に対しての I-V 特性を図 3.7.3.4 に示す。エネルギーレベル E が 0.86eV から 1.4eV においては I-V カーブの大きさは小さくなる。 1.4eV から 1.6eV は I-V カーブの大きさは大きくなる。その物理的なメカニズム説明図は、図 3.7.3.5 ($1.1\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}$) である。

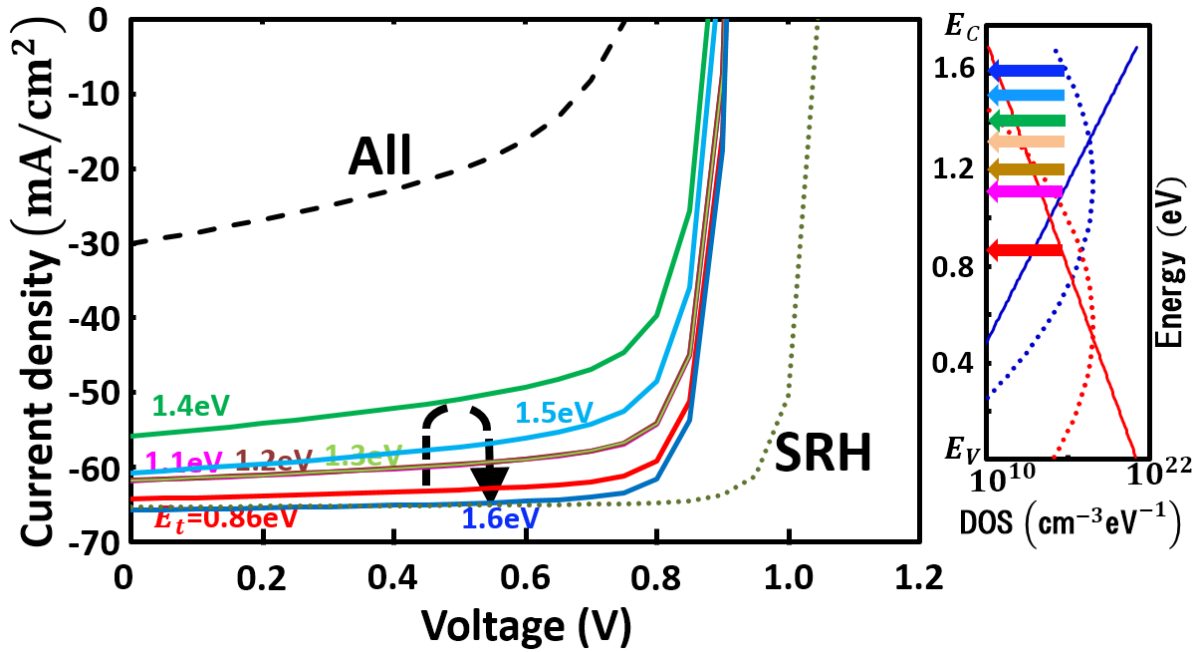


図 3.7.3.4 シミュレーション条件[Case II] & [DB17] & [AMO の 3.6 倍集光]、エネルギーレベル E ($0.86\text{eV} \leq E \leq 1.6\text{eV}$) に対しての I-V 特性。フォトン・フラックスを大きくしたことで、図 3.7.3.3 では、不明確であった I-V 特性の大きさのターニングポイントは 1.4eV であることが明確になった。

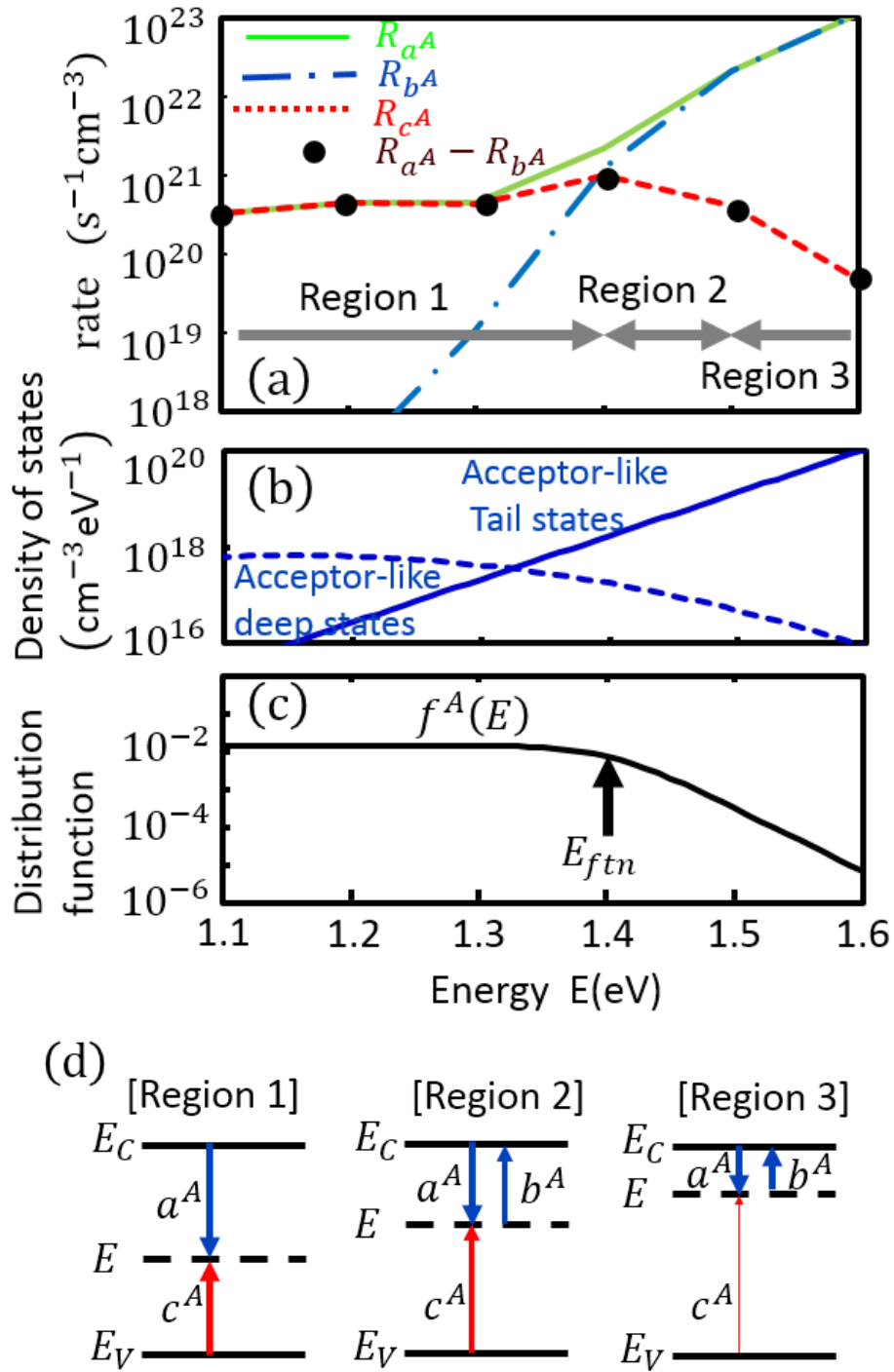


図 3.7.3.5 シミュレーション条件[Case II] & [DB17] & [AM0 の 3.6 倍集光]、エネルギーレベル E ($0.86 eV \leq E \leq 1.6 eV$) に対しての物理的なメカニズム説明図。(b)の状態密度(DOS)のエネルギー依存性の図から、エネルギーレベル E が 1.1 eV から 1.4 eV は DOS の差異が小さく、(c)の $f^A(E)$ は一定値 (捕獲レートに対し生成レートが無視できるほど小さいエネルギーレベル領域) であることから、正味の再結合レートの差異が小さく、I-V 特性は同程度の大きさになっていると考えられる。(a)捕獲生成レートのエネルギーレベル依存性。(b)アクセプターライクのバンドテール、深い準位のエネルギーレベル依存性。(c)アクセプターライクの電子の分布関数。(d)Region 1, 2, 3 での支配的なプロセスを示した図。

シミュレーションモデル：[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]

シミュレーション条件[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度] のエネルギーレベル E ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$) の I-V 特性を図 3.7.3.6 に示す。エネルギーレベル E が 0.86eV から 0.3eV においては I-V カーブの大きさは縮小する。 0.3eV から 0.1eV は I-V カーブの大きさは回復（拡大）する。

その物理的なメカニズム説明図は、図 3.7.3.7 ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.6\text{eV}$) である。

I-V 特性の大きさが縮小から拡大に転じるエネルギーレベル E が、図 3.7.3.1 での 0.4eV とは若干ずれる。その理由は、DOS、フォトン・フラックスが異なるため、バンドの電子、ホール濃度が異なり、それが故に捕獲生成レートが異なるためである。

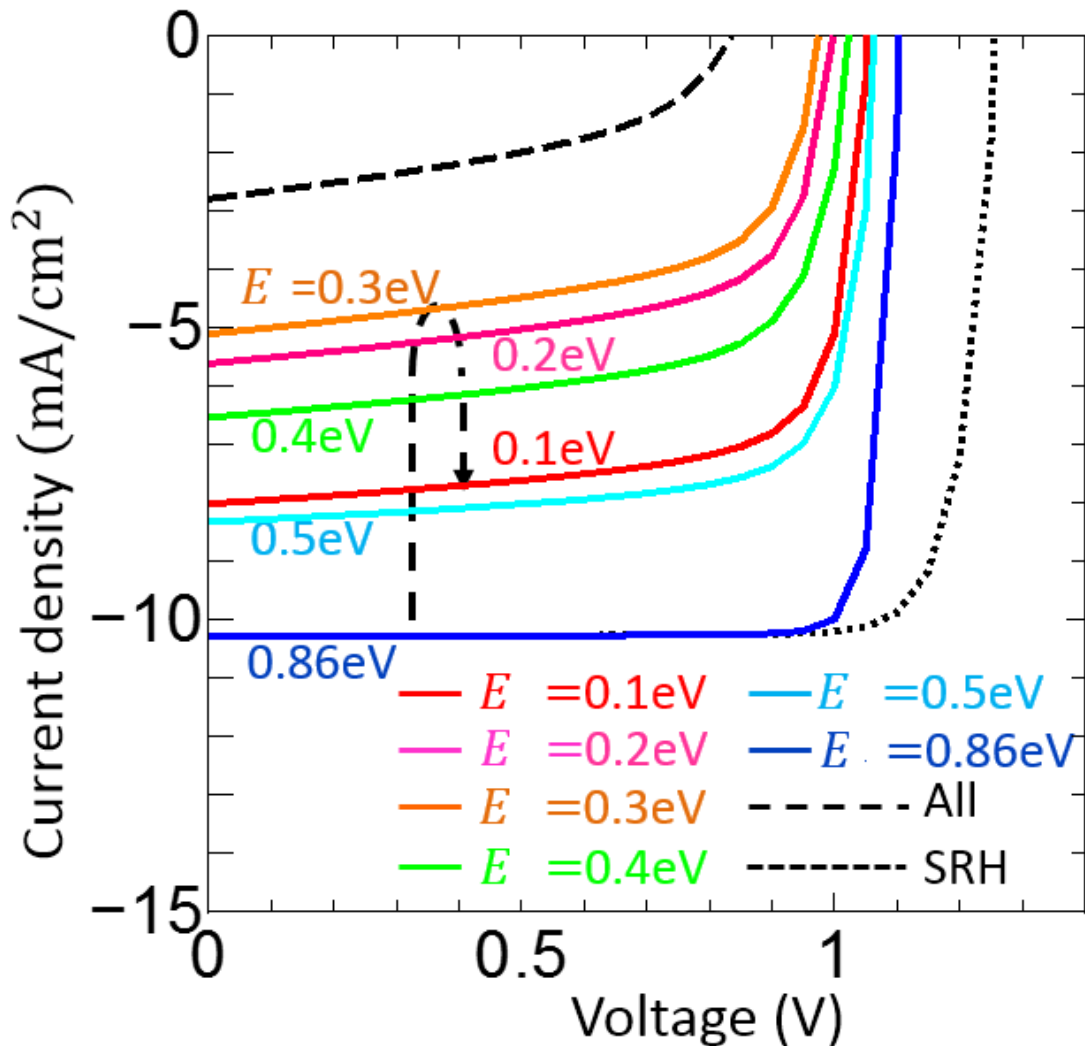


図 3.7.3.6 シミュレーション条件[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]、エネルギーレベル E ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$) の I-V 特性図。この条件では I-V 特性のエネルギーレベル E 依存性は、 0.3eV がターニングポイントになっており、図 3.7.3.1 での 0.4eV とは若干ずれる。その理由は、DOS、フォトン・フラックスが異なるため、バンドの電子、ホール濃度が異なり、それが故に捕獲生成レートのエネルギーレベル E 依存性が異なるためである。

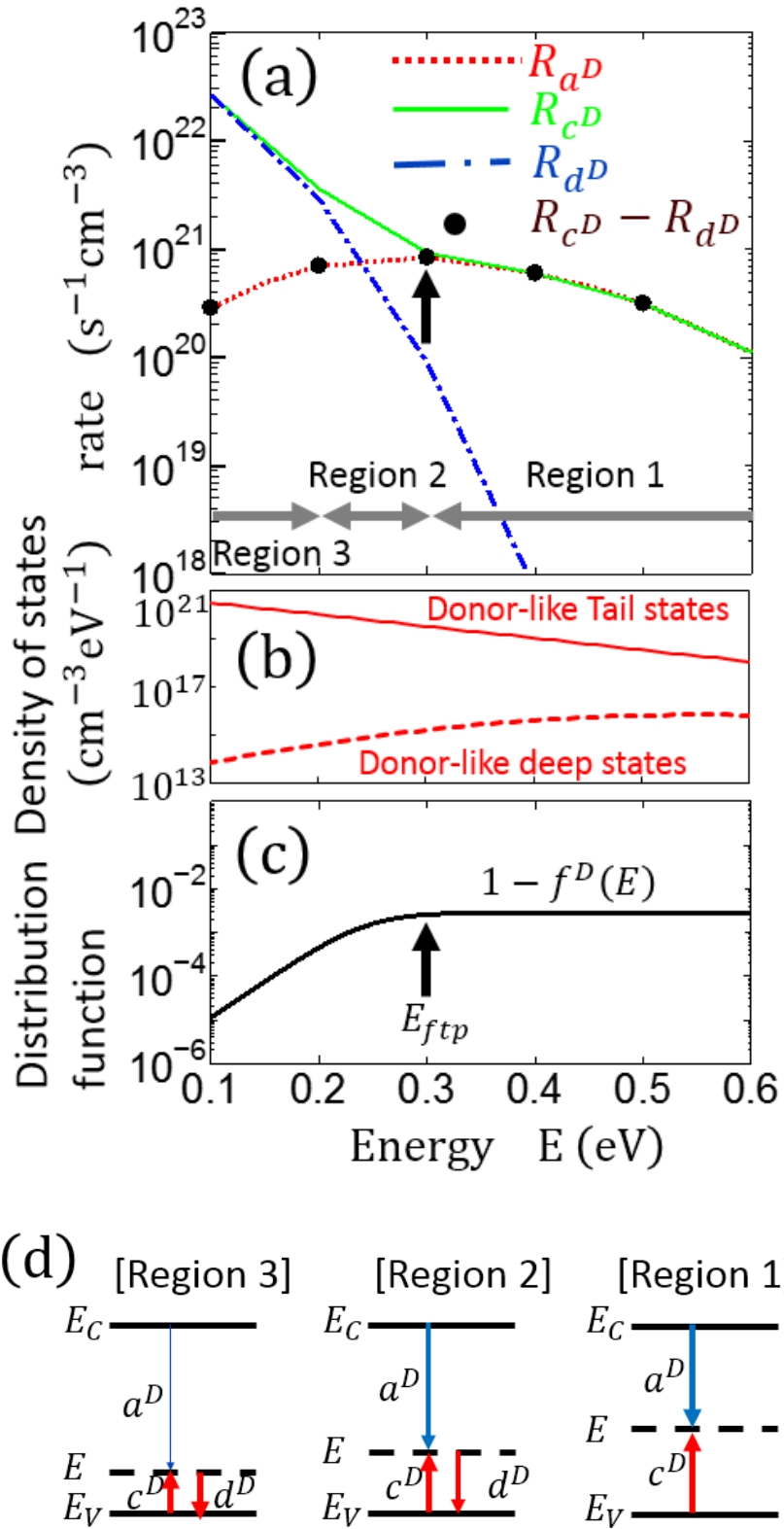


図 3.7.3.7 シミュレーション条件[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]、エネルギーレベル E ($0.1\text{eV} \leq E \leq 0.86\text{eV}$) の物理的なメカニズム説明図。図 3.7.3.2 と比較し、捕獲生成レートの違いが異なるため、正味の再結合レートが最大になるエネルギーレベル E は異なるが、物理的なメカニズムは同様に説明ができる。(a) 捕獲生成レートのエネルギーレベル依存性。(b) ドナーライクのバンドテール、深い準位のエネルギーレベル依存性。(c) ドナーライクのホールの分布関数。(d) Region 1, 2, 3 での支配的なプロセスを示した図。

3.7.4 深い準位の状態密度の大きさ依存性

深い準位の状態密度の大きさに関して、水素ドーピングにより $1 \times 10^{15} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ (N_g^A, N_g^D) (DB15) 程度に抑えているものと、それより大きい $1 \times 10^{17} \text{ (cm}^{-3}\text{)}$ (DB17) とでは、モビリティギャップ中央部での状態密度の状況が異なる。DB15 では、バンドテールが支配的になっているが、DB17 では、深い準位が支配的になる (図 3.7.4.1 上段)。この DB17 と DB15 とで J_{sc} のエネルギーレベル E 依存性の差異を調べた。

図 3.7.4.1 の下段は、[Case II] & [AM0] の条件で、DB17 と DB15 の J_{sc} のエネルギーレベル E 依存性を示した図である。また、上段はバンドテールと 深い準位の状態密度 DB17 と DB15 の図である。中段はトラップ電子の分布関数 $f^A(E)_{DB17}$ (DB17 用)、 $f^A(E)_{DB15}$ (DB15 用)、ホール分布関数 $1 - f^D(E)_{DB17}$ (DB17 用)、 $1 - f^D(E)_{DB15}$ (DB15 用) の図である。図 3.7.4.1 の下段、および、図 3.7.3.3 で示したように、DB17 での、エネルギーレベル E がコンダクションバンドに近い方は、 J_{sc} の悪化は、エネルギーレベル E が 1.2eV をセンターとして、1.0eV から 1.4eV という広い範囲におよび、効率を悪化させる要因になっている。DB15 では、1.4eV に明確な J_{sc} の最小値が見え、DB17 より悪化範囲は狭い。一方、バレンスバンドに近い側は、DB17、DB15 とも 0.4eV で J_{sc} は最小値になる。このように、 J_{sc} が悪化するエネルギーレベルの範囲が広がるか、狭い範囲になるかの違いは、バンドテールと深い準位との和のエネルギー依存性と、捕獲生成プロセスのエネルギー依存性に関係する。エネルギーに対して単調に変化するバンドテールが支配的な準位である場合は (例: DB15 の 1.1eV 以上)、極値が明確化し易い。その理由は、生成レートが捕獲レートに比べて無視できる程小さい、強い非平衡状態にある (分布関数 $f^A(E)_{DB15}$ がフラット) エネルギー領域では、正味の再結合レートは、準位の増大に伴い増加していく。生成レートが無視できない程大きくなり始めると (分布関数の擬フェルミ $E_{f_{tn}}$ より大きいエネルギー領域。 $f^A(E)_{DB15}$ は急激に小さくなる)、正味の再結合レートは急激に小さくなる。その過程で、極値が見える。一方、DB17 のアクセプターライク・準位においては、エネルギーに対して緩やかな上に凸で広がった形状の深い準位がバンドテールよりも支配的であり、かつ、捕獲レートが支配的 (分布関数 $f^A(E)_{DB17}$ がフラット。強い非平衡状態になるエネルギーレベルの範囲) であるため、 J_{sc} は DB17 の DOS と同じ緩やかな上に凸で広がった形状になっている。生成レートが無視できない程大きくなり始めると (分布関数の擬フェルミ $E_{f_{tn}}$ より大きいエネルギー領域 (1.4eV 以上) $f^A(E)_{DB17}$ は急激に小さくなっていく)、正味の再結合レートは急激に小さくなり、 J_{sc} は回復していく。この過程では、極値が見えにくい。DB17 のバレンスバンド側において、 J_{sc} が最小値を取るエネルギーレベル E が 0.4eV で明確になるのは、バンドテールの形状に原因がある。本図上段のバンドテールの形状が示すように、アクセプターライク側は、コンダクションバンド端からの勾配が大きいことに対し、ドナーライク側は、バレンスバンド端からの勾配が小さい。これによりドナーライクの準位は、バンドテールが J_{sc} のエネルギー E 依存性を決めるため、極値が明確になる。

図 3.7.4.1 に示した、エネルギー分解解析によるモビリティギャップ内のバンドテールと深い準位の J_{sc} への影響の解析結果から、効率向上のための指針は下記のとおりである。

- ・分布関数の擬フェルミレベルである $E_{f_{tn}}$ と $E_{f_{tp}}$ 付近間のバンドテール、および、深い準位の状態密度を小さくする工夫を行うことが最も効果があると考えられる。コンダクションバンドと $E_{f_{tn}}$ との間、および、バレンスバンドと $E_{f_{tp}}$ との間のエネルギー帯は、生成レートが大きくなるため分布関数は小さくなる。このエネルギー帯では、強い非平衡状態から擬似的な平衡状態へ遷移していく。このエネルギー範囲の準位は効率を悪化させる要因にはならない。
- ・バンドテールに対しては、小さくすることは難しいと思われるが、深い準位の状態密度に関しては、水素ドーピングによるトラップ濃度の縮小は、バンドテール以下まで小さくすることが効果的である。

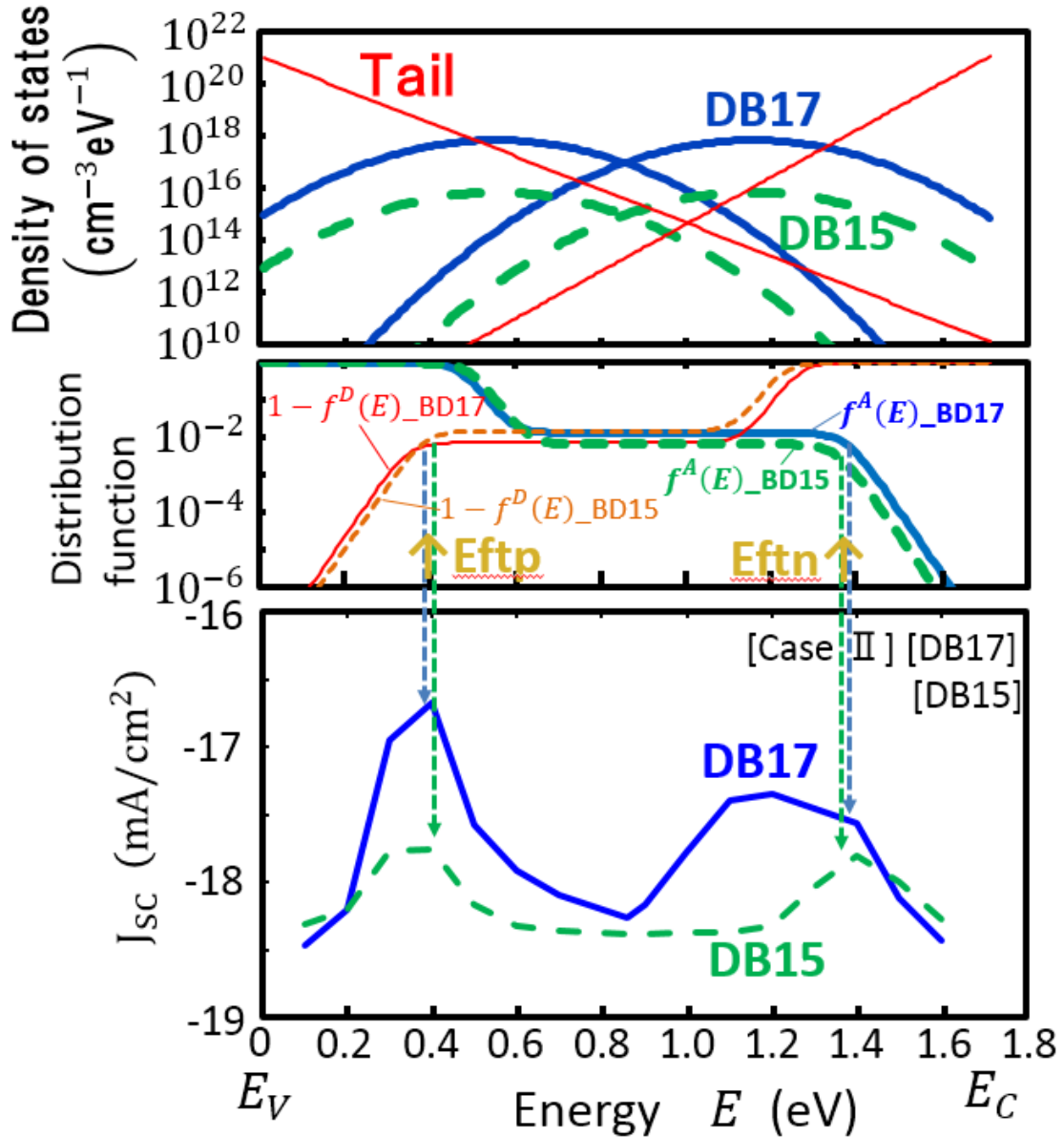


図 3.7.4.1 上段はバンドテールと深い準位の状態密度 DB17 と DB15 の図。中段はトラップ電子の分関数 $f^A(E)_{\text{BD17}}$ (DB17 用)、 $f^A(E)_{\text{BD15}}$ (DB15 用)、ホールの分布関数 $1 - f^D(E)_{\text{BD17}}$ (DB17 用)、 $1 - f^D(E)_{\text{BD15}}$ (DB15 用) の図。下段は、[Case II] & [AM0] の条件で、DB17 と DB15 の J_{sc} のエネルギーレベル E 依存性を示した図である。下段で示したように、DB17 での、エネルギーレベル E がコンダクションバンドに近い方は、 J_{sc} が悪化するエネルギーレベル E は 1.2 eV をセンターとして、1.0 eV から 1.4 eV に広がっているように見える。DB15 では、1.4 eV に明確な J_{sc} の最小値が見える。一方、バレンスバンドに近い側は、DB17、DB15 とも 0.4 eV で J_{sc} は最小値になる。このように、 J_{sc} が悪化するエネルギーレベル E が明確になるか、広がるかの違いは、バンドテールと深い準位との和のエネルギー依存性と、捕獲生成プロセスのエネルギー依存性に関係する。また、バンドテールの形状が、アクセプターライク側は、コンダクションバンド端からの勾配が大きいことに対し、ドナーライク側は、バレンスバンド端からの勾配が小さいことも J_{sc} のエネルギー依存性に関係している。

3.7.5 J_{sc} が最小値を示すエネルギーレベルの変動

この章では、エネルギー分解解析での J_{sc} が最小値を示すエネルギーレベル E が、どの程度変動するかを述べる。

3.7.4 章で述べたように、深い準位の状態密度の大きさがバンドテールより大きくなると、 J_{sc} の最小値は不明確になるため、シミュレーションモデル[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]を用いた。フォトン・フラックス、バンドテールの状態密度を、それぞれデフォルト設定値の $x0.1$ 、 $x10$ としたとき、 J_{sc} が最小値を示すエネルギーレベル E を調べた。その結果を、表 3.7.5.1 に示す。

その結果は、コンダクションバンド側では、1.35eV から 1.5eV、バレンスバンド側は、0.2eV から 0.35eV であった。フォトン・フラックスを大きくするとバンドの電子、ホールが増える。それに伴い、準位にトラップされる電子、ホールが増え E_{fth} 、 E_{fth} はバンドに近くなるため J_{sc} の極値を示す E はバンド端に近くなる。キャリア総数を増やさないで状態密度を大きくすると E_{fth} 、 E_{fth} はバンド端から遠ざかるため J_{sc} の極値を示す E はバンド端から遠ざかる。

■コンダクションバンド側

Photo ↓ / DOS→	X 0.1	X 1	X 10
X 0.1	–	1.4eV	1.35eV
X 1	1.45eV	1.4eV	1.4eV
X 10	1.5eV	1.45eV	–

■バレンスバンド側

Photo ↓ / DOS→	X 0.1	X 1	X 10
X 0.1	–	0.3eV	0.35eV
X 1	0.25eV	0.3eV	0.3eV
X 10	0.2eV	0.25eV	–

表 3.7.5.1 J_{sc} が最小値を示すエネルギーレベル E の変動範囲を示した表。シミュレーションモデル[Case I] & [DB15] & [AM1.5 以下程度]を用いフォトン・フラックス、バンドテールの状態密度をデフォルト設定値の $x0.1$ $x10$ とした。コンダクションバンド側では、1.35eV から 1.5eV、バレンスバンド側は、0.2eV から 0.35eV 程である。

第 4 章 a-Si 光伝導率のサーマルクエンチの物理機構

4.1 サーマルクエンチの研究背景

4.1.1 サーマルクエンチの研究背景

a-Si:H の光伝導率に関し、200K 付近のある温度領域において、正の温度特性から負の温度特性に転じる温度領域が存在することが多くの論文で報告されている [54-58]。この光伝導率の負の温度特性のことをサーマルクエンチ (thermal quenching (TQ)) と呼ぶ。図 4.1.1.1 は、TQ の測定結果の例である [54]。200K 付近で観測されている。この現象の物理機構の説明に関し、Tran [56] は、バンドテールよりも深い準位の方が捕獲断面積は大きいことを仮定し、熱励起でバンドに上がったバンドテールのキャリアが深い準位に捕獲されることにより、バンドキャリア濃度が負の温度特性を持つために生じる現象であると述べている。しかし、結論において、サーマルクエンチの実験結果と定量的に一致させるためには、準位にトラップされたキャリアのホッピングで説明する必要があると述べている。

Merazga [57] は、Tran の結論に基づき、“バンドテールよりも深い準位の方が捕獲断面積は大きいこと”の仮定と、Mott の”準位にトラップされたキャリアのホッピングモデル”を取り入れた。しかし、ホッピングを仮定しているバンドテールの電子濃度は、熱平衡状態での分布関数を用いて算出している。Godet [58] も熱平衡状態でのフェルミディラック分布関数を用いている。このように熱平衡状態を仮定しているのは、ホッピングを起こすバンドテールの電子はコンダクションバンドに極めて接近したエネルギーレベルにあり、そこでは熱平衡を仮定して構わないと判断したと思われる。

本研究では、第 3 章の結論に基づき、コンダクションバンドに極めて接近したエネルギーレベルであっても、決して熱平衡ではなく、非平衡での分布関数の温度特性を用いて解析することにより、サーマルクエンチが説明できることを見出した。

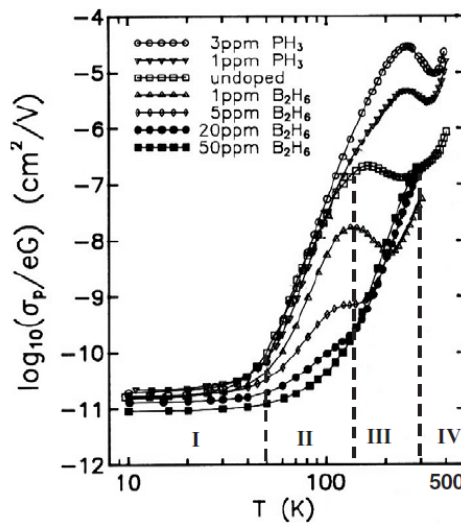


図 4.1.1.1 TQ の測定結果の例を示した図。200K 付近で観測されている。

4.2 ホッピングモデル

4.2.1 ホッピングモデル

ホッピング遷移は、コンダクションバンドテールの電子が、現在の位置 E_i から、同一エネルギーレベル、上位エネルギーレベル、下位エネルギーレベルの E_j へのトンネル遷移を仮定している[59-61]。 E_i と E_j とのエネルギーレベルの状況に応じて、ホッピング遷移レート $\Gamma_{i,j}$ (sec^{-1}) を求める。エネルギーレベルは、モビリティギャップ内を dEG 間隔で区切った格子点上とした。

$$\text{if } E_i \geq E_j \quad \Gamma_{i,j} = \nu_0 \left(\frac{g_T^A(E_j) dEG}{GT_j} \right) \exp \left(-\frac{2R_{i,j}}{a} \right) \quad (4.2.1.1)$$

$$\text{if } E_i < E_j \quad \Gamma_{i,j} = \nu_0 \left(\frac{g_T^A(E_i) dEG}{GT_j} \right) \exp \left(-\frac{2R_{i,j}}{a} \right) \exp \left(-\frac{E_j - E_i}{k_B T} \right) \quad (4.2.1.2)$$

$$GT_j = \int_{E_V}^{E_j} dE g_T^A(E) \quad (4.2.1.3)$$

$$R_{i,j} = \left(\frac{4\pi}{3} GT_j \right)^{-1/3} \quad (4.2.1.4)$$

$g_T^A(E)$ は、バンドテールの状態密度 (式(3.1.1.1)) である。

ν_0 は、” attempt to escape frequency”、 a は、” localization radius of localized states”

$R_{i,j}$ は、 E_i から E_j へのホッピング距離である。

エネルギーレベル E_i に存在するバンドテール電子 nh_i が、エネルギーレベル E_j に遷移する単位体積当たりのレートのモビリティギャップ内の総和 $R_{ho,i}^n$ は以下で表せる。

$$R_{ho,i}^n = nh_i \sum_j \Gamma_{i,j} \quad (4.2.1.5)$$

$$nh_i = g_T^A(E_i) f^A(E_i) dEG \quad (4.2.1.6)$$

$f^A(E_i)$ はモビリティギャップ内準位の分布関数(3.3.2.3)である。この分布関数の温度特性がサーマルクエンチで非常に重要である。

エネルギーレベル E_i に存在するバンドテール電子 nh_i に対するホッピングの光伝導率 $\sigma_{hop}(E_i)$ は、以下で表せる。

$$\sigma_{hop}(E_i) = \frac{q^2}{6k_B T} R_{i,j}^2 R_{ho,i}^n \quad (4.2.1.7)$$

モビリティギャップ内に存在する全バンドテール電子に対するホッピングの光伝導率 σ_{hop} は式(4.2.1.7)の i に対する総和を求めることで得られる(式(4.2.1.8))。

$$\sigma_{hop} = \frac{q^2}{6k_B T} \sum_i (R_{i,j}^2 R_{ho,i}^n) \quad (4.2.1.8)$$

また、バンドの光伝導率 σ_{ext} は以下で表せる。

$$\sigma_{ext} = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (4.2.1.9)$$

μ_n , μ_p は、それぞれバンド電子、ホールのもビリティである。
全光伝導率は、ホッピングの伝導率とバンドの伝導率との和で表せる。

$$\sigma_{ph} = \sigma_{hop} + \sigma_{ext} \quad (4.2.1.10)$$

4.2.2 ホッピングシミュレーションパラメータ

ホッピングシミュレーションで用いたパラメータを表 4.2.2.1 に示す。その他のシミュレーションパラメータは、表 3.1.2.1 の Case I を用いた。

Parameter	Character (Unit)	Value
<i>p</i> -layer thickness	(nm)	50
<i>n</i> -layer thickness	(nm)	50
<i>i</i> -layer thickness	(nm)	50
	g_0 ($cm^{-3}eV^{-1}$)	5.0×10^{16}
Attempt to escape frequency	ν_0 (sec^{-1})	7×10^{12}
Localization radius of localized states	a (cm)	5.12×10^{-8}
Generation rate	G ($cm^{-3}sec^{-1}$)	1.74×10^{21}
dEG	(meV)	10

表 4.2.2.1 ホッピングシミュレーションパラメータ

4.3 光伝導率の温度特性

4.3.1 光伝導率の温度特性

本研究では、第2章で述べた、モビリティギャップ内の準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解いたドリフト拡散シミュレーターに、4.2章で述べたMottのホッピングモデルを取り込むことにより、ホッピング伝導が支配的になる低温から、バンド伝導が支配的になる常温、高温まで広い温度範囲で光伝導率を計算できる太陽電池シミュレーターを構築した。具体的には、第3章で得られたバンドの電子 n 、ホール濃度 p とアクセプターライク・バンドテール濃度 nh を用いて、式(4.2.1.10)で表した光伝導率 σ_{ph} の温度特性を求めることが目的である。

p 層におけるアクセプターライク・準位の分布関数 $f^A(E)$ の温度依存性をリニアスケールで図4.3.1.1、ログスケールで図4.3.1.2に示した。この2図で注目すべきことは、リニアスケールで見るとフェルミ・ディラック分布のように見え、コンダクションバンド側での $f^A(E)$ の値は温度が高い方が大きいという正の温度特性に見える。しかし、ログスケールでみると、実際は、コンダクションバンド端付近のエネルギーが高い領域では、トラップ電子の分布関数はステップ状となり、しかも、 $f^A(E)$ の値は温度が高い方が小さいという負の温度特性になる。ここで $f^A(E)$ のフラット部の値は、詳細釣り合いを仮定して算出した、式(3.3.4.1)で示した、バンド電子、ホール濃度で決まる値と一致することを確認した。このことから、 $f^A(E)$ の負の温度特性は、詳細釣り合いのもとで生じていることが確認できた。

さらに、式(4.2.1.6)によりホッピングキャリアである nh は、コンダクションバンド側では、負の温度特性になる。

図4.3.1.3は、p 層の150Kにおける、式(4.2.1.5)の中にある E_i の関数 $\sum_j \Gamma_{i,j}$ を示した図である。ホッピング元であるエネルギー E_i からホッピング先であるエネルギー E_j (E_j は E_v から E_c までの10meV ステップの172点)への遷移レートの総和である。 E_i に対しても E_v から E_c までの10meV ステップの172点に対して行った。図4.3.1.3から、コンダクションバンド近傍でしかホッピングは考慮されないことがわかる。図4.3.1.2と図4.3.1.3とを合わせて考えると nh は負の温度特性になることがわかる。

図4.3.1.4は、式(4.2.1.8)で表したホッピングの光伝導率 σ_{hop} の温度依存性の計算結果である。光伝導率は、光の強さで値が変わるので、 qG で割ることでノーマライズしている。p 層、i 層、n 層に対して示している。i 層に関しても p 層と同様に負の温特が見える。図4.3.1.5は、式(4.2.1.9)で表したバンドの電子、ホールによる光伝導率 σ_{ext} の計算結果である。図4.3.1.6は、式(4.2.1.10)で表した全光伝導率 σ_{ph} である。ホッピングの光伝導率とバンドの光伝導率と和で表した計算結果である。図4.3.1.4、図4.3.1.5、図4.3.1.6から、p 層に関しては、低温では、負の温特を示すホッピングキャリアの光伝導率が、バンドキャリアの光伝導率より支配的に観測される。温度が上昇し、正の温特を持ったバンドキャリアの光伝導率が支配的になると、光伝導率の温特は負から正に変わる。以上により、下に凸の光伝導率の温度特性になる。以上により、非平衡の分布関数の負の温度特性を用いることで、サーマルクエンチをシミュレーションで再現できた。

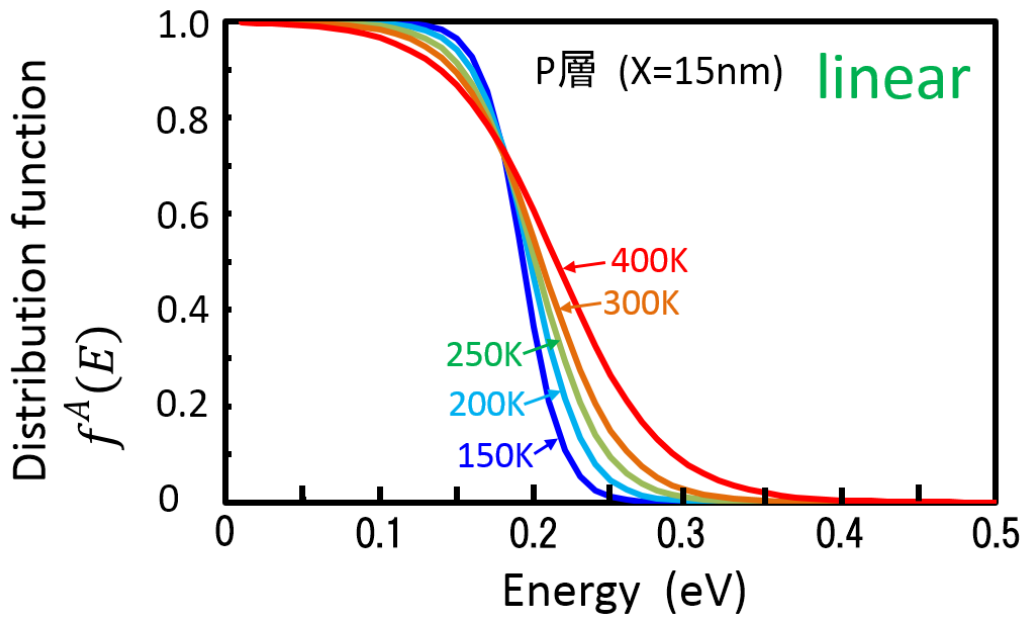


図 4.3.1.1 p 層でのアクセプターライク・準位の非平衡分布関数 $f^A(E)$ の温度依存性をリニアスケールで示した図。リニアスケールで見るとフェルミ・ディラック分布のように見え、コンダクションバンド側での $f^A(E)$ の値は温度が高い方が大きいという正の温度特性に見える。

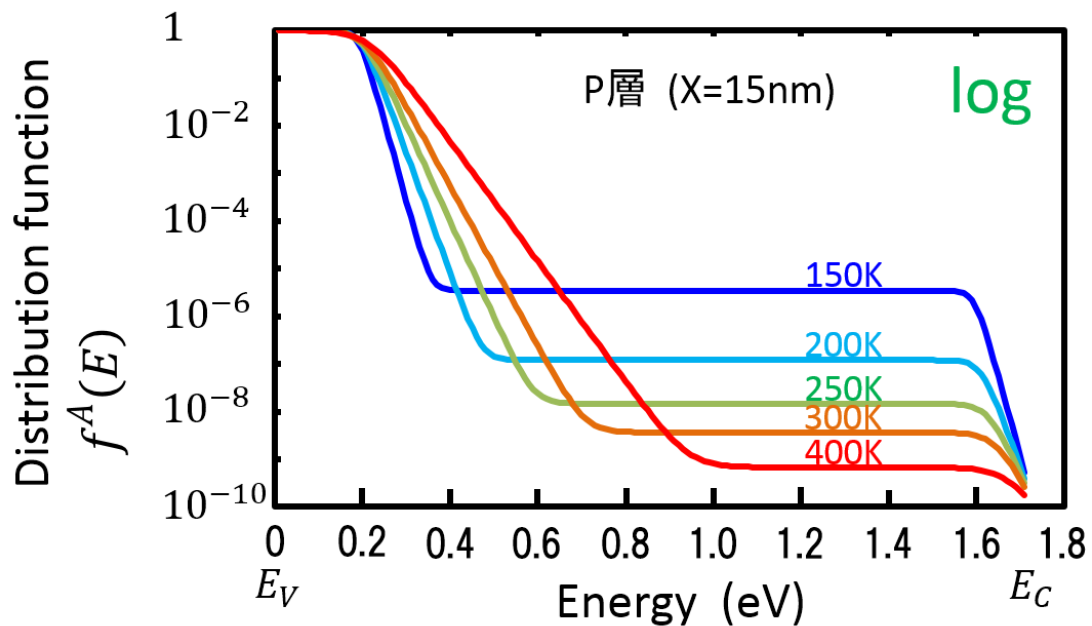


図 4.3.1.2 p 層でのアクセプターライク・準位の非平衡状態での分布関数 $f^A(E)$ の温度依存性をログスケールで示した図。ログスケールでみると、コンダクションバンド端付近のエネルギーが高い領域では、トラップ電子の分布関数はステップ状となり、しかも、 $f^A(E)$ の値は温度が高い方が小さいという負の温度特性になる。 $f^A(E)$ のフラット部の値は、詳細釣り合いを仮定して算出した、式(3.3.4.1)で示した、バンド電子、ホール濃度で決まる値と一致することから、 $f^A(E)$ の負の温度特性は、詳細釣り合いのもとで生じていることが確認できている。

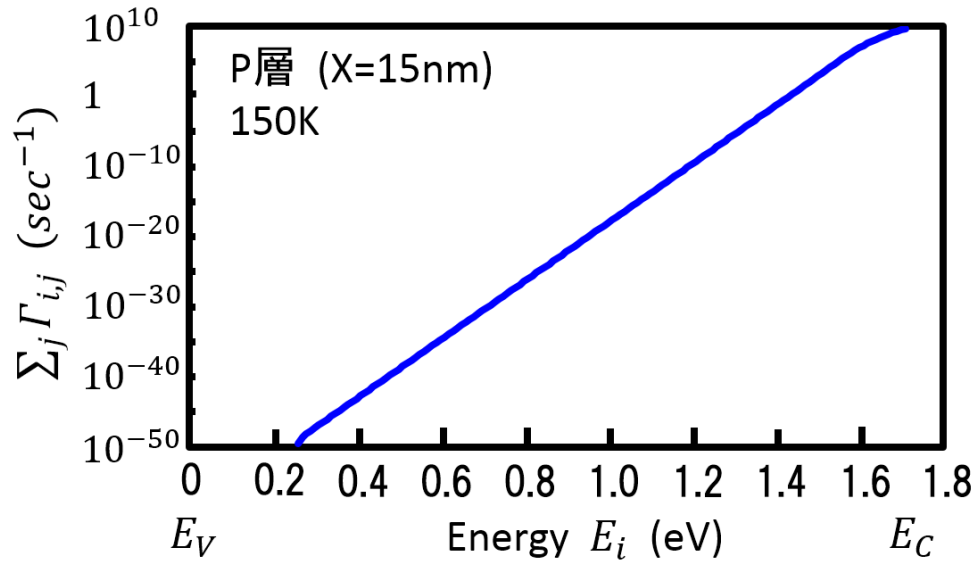


図 4.3.1.3 p 層の 150K における、式(4.2.1.5)の中にある E_i の関数 $\sum_j \Gamma_{i,j}$ を示した図。ホッピング元であるエネルギー E_i からホッピング先であるエネルギー E_j (E_j は E_V から E_C までの 10meV ステップの 172 点) への遷移レートの総和である。 E_i に対しても同様 10meV ステップの 172 点に対して行った。コンダクションバンド近傍でしかホッピングは起こらないことがわかる。

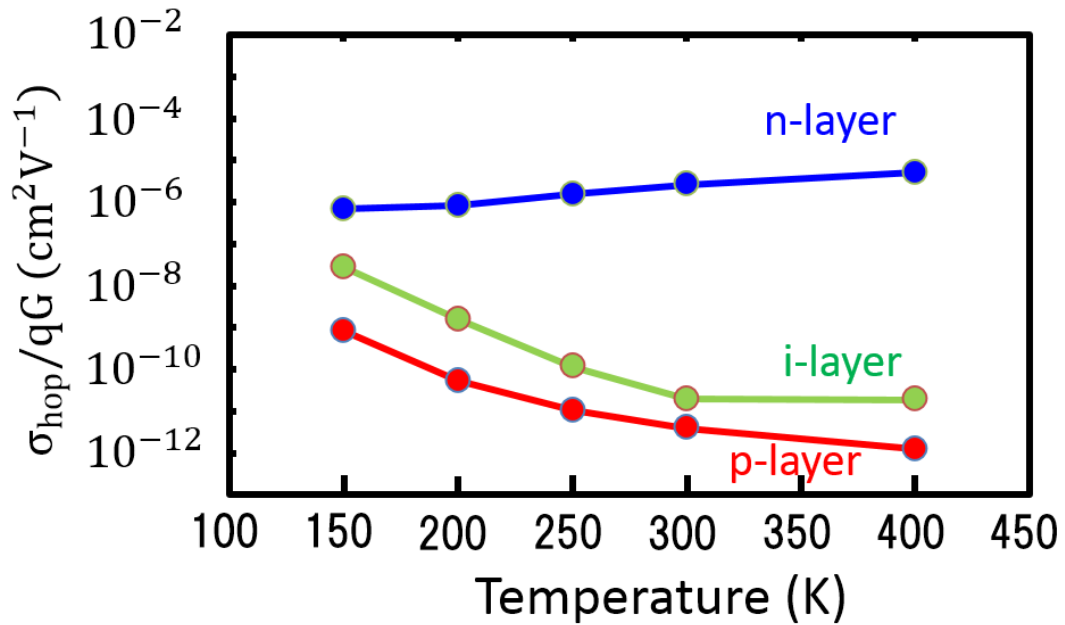


図 4.3.1.4 ホッピングの光伝導率 σ_{hop} の温度依存性の計算結果を示した図。p 層、i 層、n 層に対して示している。i 層に関しても p 層と同様に負の温特が見える。

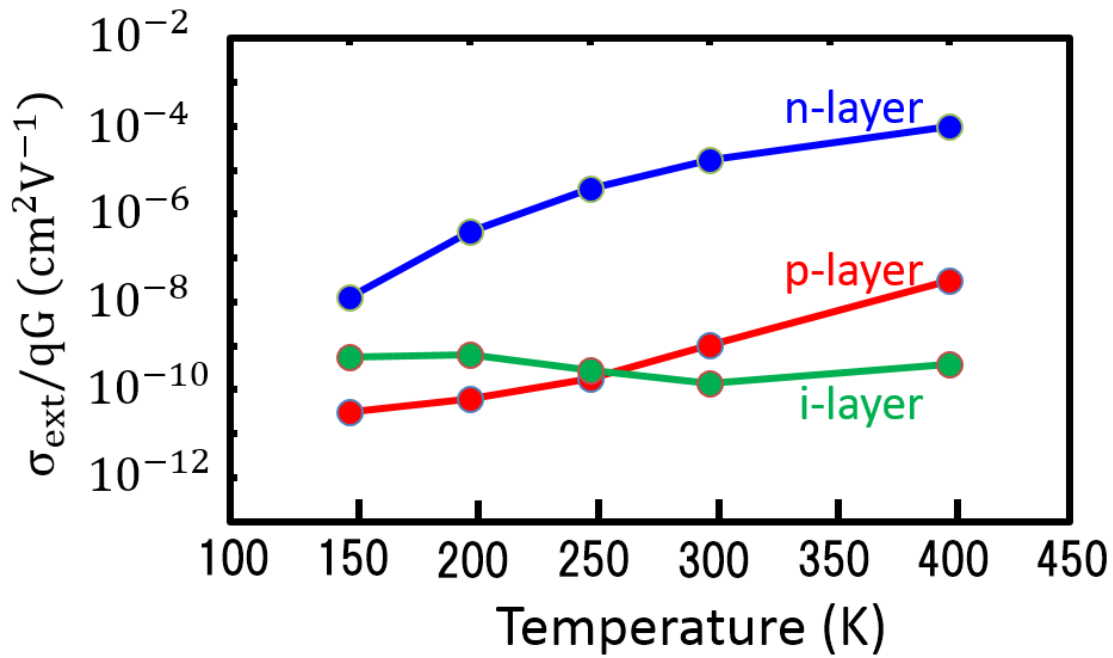


図 4.3.1.5 バンドの電子、ホールによる光伝導率 σ_{ext} の温度依存性の計算結果を示した図。

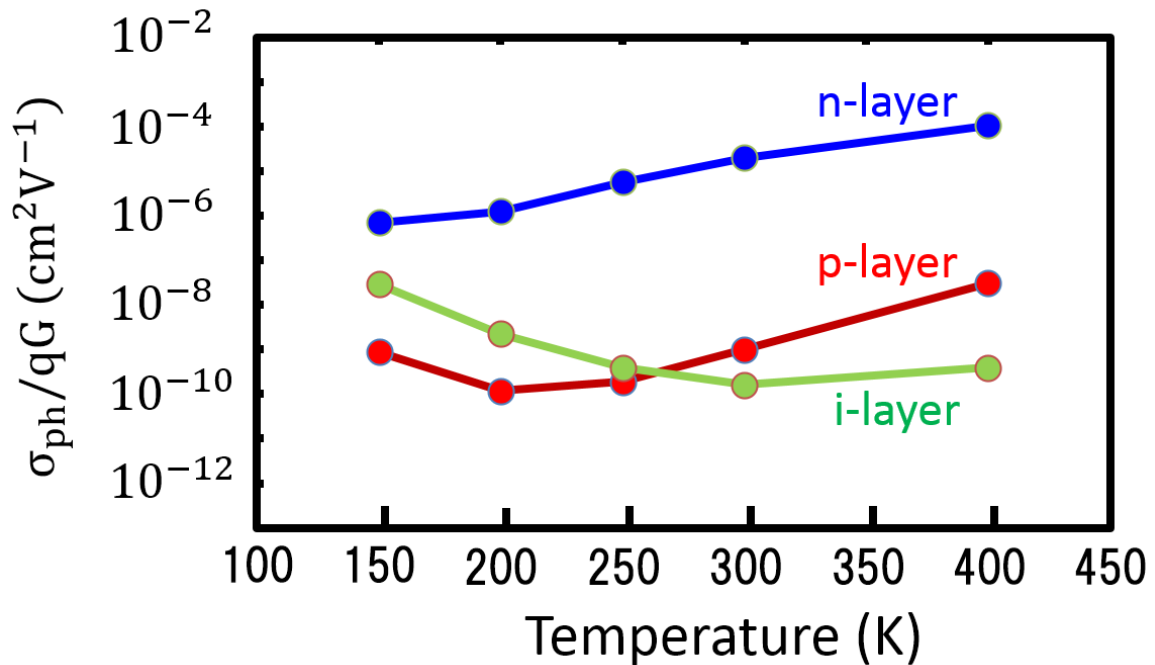


図 4.3.1.6 全光伝導率 σ_{ph} の温度依存性の計算結果を示した図。ホッピングの光伝導率とバンドの光伝導率と和で表した。

第5章 まとめ

a-Si p-i-n 太陽電池の自己無撞着ドリフト拡散シミュレーターを構築した。本研究で構築したシミュレーターのオリジナル性は、ドリフト拡散法の枠組みの中で、モビリティギャップ内の準位にトラップされたキャリアの非平衡での分布関数を、分布関数に対する輸送方程式に頼らずに、各トラップ準位に対し、詳細釣り合いの条件のもとで自己無撞着に解いたことにある。この手法により、捕獲生成レートの計算が厳密になった。

キャリア獲生成過程の物理機構の解明を行った。本研究で開発したエネルギー分解解析法により、モビリティギャップ内の捕獲生成レートに対し、エネルギー分解して、どのエネルギーレベルが太陽電池の I-V 特性に最も影響を及ぼしているかを解析した。その結果、バンド端近くの J_{sc} のエネルギー依存性は大変複雑な舞いを起こすことが分かった。エネルギーレベルがモビリティギャップの中央からバンド端に近づくにつれ J_{sc} は減少するが、あるエネルギーレベルを境に J_{sc} は増加に転じる。その原因は、エネルギーレベルに対する、電子とホール捕獲レートと生成レートのバランスと準位の大きさに依ることが分かった。モビリティギャップの中央付近では、電子、ホールの生成プロセスが、捕獲プロセスと比較し、ほとんど無視できる程度に小さく、準位に捕獲された電子とホールは、すぐに再結合する。強い非平衡状態である。このエネルギー帯では、準位の分布関数はフラットになるため、準位の大きさが再結合電流を変える。エネルギーレベルがバレンスバンド端に近づくに伴い、バンドテールはエクスポネンシャル的に増加するので、再結合電流は増加し、 J_{sc} は減少する。ホールの生成レートは、生成レートにおける指数関数項 $\exp\left(\frac{E_V - E}{k_B T}\right)$ による効果と、バンドテールがエクスポネンシャル的に増加する

効果の積で、単調急速に増加する。それに伴い再結合電流は減少し、 J_{sc} は回復する。バレンスバンド近傍では、ホールの捕獲レートと生成レートはほとんど釣り合いが取れた熱平衡状態にかなり類似した擬熱平衡状態になっている。VB からトラップ準位に捕獲されたホールは、ほとんどもとの VB に戻り、トラップにとどまるホールはほとんど存在しない。詳細釣り合いの条件により、ホールの捕獲レートと生成レートとの間のわずかな差異は、電子の捕獲レートとバランスする。エネルギーレベルがコンダクションバンド端に近づく場合も同様である。

効率向上のための指針は下記のとおりである。分布関数の擬フェルミレベルである E_{fn} 付近から E_{fp} 付近の間のバンドテール、および、深い準位の状態密度を小さくする工夫を行うことが最も効果があると考えられる。コンダクションバンドと E_{fn} との間、および、バレンスバンドと E_{fp} との間の準位は効率を悪化させる効果は小さい。バンドテールに対しては、小さくすることは難しいと思われるが、深い準位の状態密度に関しては、水素ドーピングによるトラップ濃度の縮小は、バンドテール以下まで小さくすることが効果的である。

さらに、上記構築したシミュレーターに、Mott のホッピングモデルを取り込むことにより、ホッピング伝導が支配的になる低温から、バンド伝導が支配的になる常温、高温まで広い温度範囲で光伝導率を計算できる太陽電池シミュレーターを構築した。その結果、トラップキャリアの非平衡での分布関数の温度特性により、サーマルクエンチが説明できることを初めて見出した。その概要は以下のとおりである。低温ではホッピングキャリアの光伝導率が、バンドキャリアの光伝導率より支配的に観測される。ホッピング伝導が顕著になるコンダクションバンド端付近のエネルギーが高い領域では、トラップ電子の分布関数はステップ状となり、しかも、低温の方が高温より分布関数が大きくなることを初めて見出した。そのため、負の光伝導率特性になる。温度が上昇し、正の温特を持ったバンドキャリアの光伝導率が支配的になると、光伝導率の温特は負から正に変わる。以上により、下に凸の光伝導率の温度特性になることがわかった。

謝辞

本研究を遂行し、論文としてまとめるにあたって、多くの方々のご指導、ご助言を賜りましたことに心から感謝すると共に厚く御礼申し上げます。

指導教官である佐野 伸行 教授には、基礎的なことから丁寧にご指導、ご教授いただきましたことを、ここに深謝致します。

筑波大学数理物質系 末益 崇 教授、岡田 晋 教授、蓮沼 隆 准教授、早稲田大学 渡邊 孝信 教授におかれましては、本論文の副査を引き受けていただき、貴重なご意見、ご助言を賜りましたことを、心から感謝致します。

本研究を進めていく過程で、多くの困難な問題に対し、夜遅くまで討論し、多くのご助言をいただきました、東京大学 吉田 勝尚 特任研究員、関西大学 本多 周太 助教、筑波大学数理物質系 植田 暁子 助教に心から感謝致します。

現在在籍されている、ご卒業されました、佐野・植田研究室の皆様には多くのサポートをしていただき心から感謝致します。

最後に、社会人学生としての学位取得に理解を示し、支援し続けてくれた家族に感謝致します。

参考文献

- [1] Sorensen, B.: Renewable energy: a technical overview. *Energy Policy* **19**(4), 386–391 (1991)
- [2] Kurokawa, K.: Areal evolution of PV systems. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **47**, 27–36 (1997)
- [3] Data from Best Research Cell Efficiencies by National Renewable Energy Laboratory (NREL), <http://www.nrel.gov/ncpv/>
- [4] Yamamoto, K., Nakajima, A., Yoshimi, M., Sawada, T., Fukuda, S., Suezaki, T., Ichikawa, M., Koi, Y., Goto, M., Meguro, T., Matsuda, T., Kondo, M., Sasaki, T., Tawada, Y.: A high efficiency thin film silicon solar cell and module. *Solar Energy* **77**, 939–949 (2004)
- [5] Shah, A., Meier, J., Vallat-Sauvain, E., Droz, C., Kroll, U., Wyrsh, N., Guillet, J., Graf, U.: Microcrystalline silicon and ‘micromorph’ tandem solar cells. *Thin Solid Films*. **403-404**, 179–187 (2002)
- [6] Matsui, T., Kondo, M.: Advanced materials processing for high-efficiency thin-film silicon solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **119**, 156–162 (2013)
- [7] Meier, J. et al., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **66**, 73–84 (2001)
- [8] Boccard, M. et al., *IEEE Journal of Photovoltaics* **4**, 1368 (2014)
- [9] Taguchi, M., Yano, A., Tohoda, S., Matsuyama, K., Nakamura, Y.: 39 th IEEE-PVSC # 884 (2013)
- [10] Taguchi, M., Yano, A., Tohoda, S., Matsuyama, K., Nakamura, Y., Nishiwaki, T., Fujita, K., Maruyama, E.: 24.7% record efficiency HIT solar cell on thin silicon wafer. *IEEE J. Photovolt.* **4**(1), 96–99 (2014)
- [11] Hermann, A.M., *Sol. Energy Mater. Sol. Cell* **55**, 75–81 (1998)
- [12] Kamikawa-Shimizu, Y., Komaki, H., Yamada, A., Ishizuka, S., Iioka, M., Higuchi, H., Takano, M., Matsubara, K., Shibata, H., Niki, S.: Highly efficient Cu(In, Ga)Se₂ thin-film submodule fabricated using a three-stage process. *Appl. Phys. Express* **6**, 112303 (2013)
- [13] Repins, I., Contreras, M.A., Egaas, B., DeHart, C., Scharf, J., Perkins, C.L., To, B., Noufi, R.: 19.9%-efficient ZnO/CdS/CuInGaSe₂ solar cell with 81.2% fill factor. *Prog Photovolt. Res. Appl.* **16**, 235–239 (2008)
- [14] Jackson, P., Hariskos, D., Lotter, E., Paetel, S., Wuerz, R., Menner, R., Wischmann, W., Powalla, M.: New world record efficiency for Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells beyond 20%. *Prog. Photovolt. Res. Appl.* **19**, 894–897 (2011)
- [15] 石井徹之: 産総研九州センターの各種太陽電池アレイの年間年間発電量. P-31, SATテクノロジー・ショーケース (2013)
- [16] 矢野歩: 変換効率24.7%のHIT太陽電池の開発. *Panasonic Technical Journal* **60**(1) May, 29–34 (2014)
- [17] Schropp, R.E.I., Zeman, M.: *Amorphous and Microcrystalline Silicon Solar Cells*. Kluwer, Norwell (1998)
- [18] Nelson, J.: *The Physics of Solar Cells*. Imperial College Press, London (2003)
- [19] Selberherr, S.: *Analysis and Simulation of Semiconductor Devices*. Springer, Wien (1984)
- [20] Lin, A.S., Wang, W., Phillips, J.D.: Model for intermediate band solar cells incorporating carrier transport and recombination. *J. Appl. Phys.* **105**, 064512 (2009)
- [21] Lin, A.S., Phillips, J.D.: Drift-diffusion modeling for impurity photovoltaic devices. *IEEE Trans. Electron Dev.* **56**(12), 3168–3174 (2009)

- [22] Wurfel, P.: Physics of Solar Cells, From Basic Principles to Advanced Concept. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co.KGaA (2009)
- [23] Scharfetter, H.K., Gummel, H.K.: Large-signal analysis of a silicon read diode oscillator. IEEE Trans. Electron Dev. **ED-16**(1), 64–77 (1969)
- [24] Yoshida, K., Okada, Y., Sano, N.: Self-consistent simulation of intermediate band solar cells: Effect of occupation rates on device characteristics. Appl. Phys. Lett. **97**, 133503 (2010)
- [25] Yoshida, K., Okada, Y., Sano, N.: Device simulation of intermediate band solar cells: Effects of doping and concentration. J. Appl. Phys. **112**, 084510 (2012)
- [26] Turner, G.B., Schwartz, R.J., Park, J.W., Gary, J.L.: Recombination in thin film Si:H *p-i-n* solar cells. J. Noncryst. Solids **97&98**, 1307–1310 (1987)
- [27] Nawaz, M.: Computer analysis of thin-film amorphous silicon heterojunction solar cells. J. Phys. D **44**, 145105(13pp) (2011)
- [28] Tiedje, T., Rose, A.: A physical interpretation of dispersive transport in disordered semiconductors. Solid State Commun. **37**(1), 49–52 (1980)
- [29] 個体物理 アモルファス物質(II)特集号 **20**(8), 517-586 (1985)
- [30] Aljishi, S., Cohen, J. D., Jin, S., Ley, L.: Band Tails in Hydrogenated Amorphous Silicon and Silicon-Germanium Alloys. Phys. Rev. Lett. **64**(23), 2811-2814 (1990)
- [31] Winer, K., Hirabayashi, I., Ley, L.: Exponential Conduction-Band Tail in P-Doped a-Si:H. Phys. Rev. Lett. **60**(25), 2697-2700 (1988)
- [32] Jackson, W. B., Kelso, S. M., Tsai, C. C., Allen, J. W. Oh, S.-J.: Energy dependence of the optical matrix element in hydrogenated amorphous and crystalline silicon. Phys. Rev. B **31**(8), 5187-5198 (1985)
- [33] Vaněček, M. , Kočka, J., Poruba, A., Fejfar, A.: Direct measurement of the deep defect density in thin amorphous silicon films with the “absolute” constant photocurrent method. J. Appl. Phys. **78**(10), 6203-6210 (1995)
- [34] Wyrsh, N., Finger, F., McMahon, T. J., Vanecek, M.: How to reach more precise interpretation of subgap absorption spectra in terms of deep defect density in a-Si:H. J. Non-Cryst. Solids **137-138**, 347-350 (1991)
- [35] Matsui, T., Bidiville, A., Maejima, K., Sai, H., Koida, T., Suezaki, T., Matsumoto, M., Saito, K., Yoshida, I., Kondo, M.: High-efficiency amorphous silicon solar cells: Impact of deposition rate on metastability. Appl. Phys. Lett. **106**, 053901 (2015)
- [36] Bidiville, A., Matsui, T., Matsubara, K.: Analysis of bulk and interface defects in hydrogenated amorphous silicon solar cells by Fourier transform photocurrent spectroscopy. J. Appl. Phys. **118**, 184506 (2015)
- [37] Hack, M., Shur, M.: Theoretical modeling of amorphous silicon-based alloy *p-i-n* solar cells. J. Appl. Phys. **54**, 5858–5863 (1983)
- [38] Hack, M., Guha, S., Shur, M.: Photoconductivity and recombination in amorphous silicon alloys. Phys. Rev. B **30**(12), 6991–6999 (1984)
- [39] Hack, M., Shur, M.: Physics of amorphous silicon alloy *p-i-n* solar cells. J. Appl. Phys. **58**, 997–1020 (1985)
- [40] Hack, M., Shur, M.: Analysis of light induced degradation in amorphous silicon alloy *p-i-n* solar cells. J. Appl. Phys. **58**, 1656–1661 (1985)
- [41] Fantoni, A., Viera, H., Martins, R.: Simulation of hydrogenated amorphous and microcrystalline silicon optoelectronic devices. Math. Comput. Simul. **49**, 381–401 (1999)

- [42] Fantoni, A., Viera, H., Martins, R.: Influence of the intrinsic layer characteristics on a-Si:H *p-i-n* solar cell performance analysed by means of a computer simulation. Sol. Energy Mater. Sol. Cell **73**, 151–162 (2002)
- [43] Walker, P.H., Uno, S., Mizuta, H.: Simulation study of the dependence of submicron polysilicon thin-film transistor output characteristics on grain boundary position. Jpn. J. Appl. Phys. **44**(12), 8322–8328 (2005)
- [44] Shockley, W., Read, W.T.: Statistics of the recombinations of holes and electrons. Phys. Rev. **87**(5), 835–842 (1952)
- [45] Simmons, J.G., Taylor, G.W.: Nonequilibrium steady-state statistics and associated effects for insulators and semiconductors containing an arbitrary distribution of traps. Phys. Rev. B **4**(2), 502–511 (1971)
- [46] Taylor, G.W.: Comments on ‘Surface-state density by photovoltage measurements-II’. J. Phys. D **5**, 52–54 (1972)
- [47] Taylor, G.W., Simmons, J.G.: Basic equations for statistics, recombination processes, and photoconductivity in amorphous insulators and semiconductors. J. Noncryst. Solids **8–10**, 940–946 (1972)
- [48] Simmons, J.G., Taylor, G.W.: The theory of photoconductivity in defect insulators containing discrete trap levels. J. Phys. C **8**, 3353–3359 (1975)
- [49] 高橋清, 小長井誠.: アモルファス太陽電池. 昭晃堂 (1983)
- [50] 濱川圭弘.: 太陽電池. コロナ社 (2004)
- [51] 山口真史, M.A.グリーン, 大下祥雄, 小島信晃: 太陽電池の基礎と応用. 丸善出版 (2010)
- [52] 産業技術総合研究所 太陽光発電センター 編著: 太陽電池の本. 日刊工業新聞社 (2007)
- [53] 犬石嘉雄, 濱川圭弘, 白藤純嗣: 基礎物理科学シリーズ 半導体物性Ⅱ. 朝倉書店 (1985)
- [54] Fritzsche, H., Yoon, B.-G., Chi, D.-Z., Tran, M.Q.: Some observations on the photoconductivity of amorphous semiconductors. J. Non-Cryst. Solids **141**, 123–132 (1992)
- [55] A. Vomvas, A., Fritzsche, H. J. Non-Cryst. Solids **823**, 97–98 (1987)
- [56] Tran, M.Q.: On thermal quenching of the photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon. Philosophical Magazine B **72**(1), 35–66 (1995)
- [57] Merazga, A., Tobbeche, S., Main, C., Al-Shahrani, A., Reynolds, S.: Numerical simulation of the steady state photoconductivity in hydrogenated amorphous silicon including localized state electron hopping. J. Phys.: Condens. Matter **18**, 3721–3734 (2006)
- [58] Godet, C.: Hopping model for charge transport in amorphous carbon. Philosophical Magazine B **81**(2), 205–222 (2001)
- [59] Mott, N.F., Davis, E. A.: Electronic processes in non-crystalline materials. Clarendon Press, Oxford (1979)
- [60] Marshall, J. M.: Computer-assisted study of carrier thermalization by hopping in disordered semiconductors. J. materials science: materials in electronics **14**, 611–614 (2003)
- [61] Marshall, J. M.: Analytical procedures for the modelling of hopping transport in disordered semiconductors. Philosophical Magazine Letters **80**(10), 691–701 (2000)

研究業績

査読付き論文

1. Suzuki, A., Yoshida, K., Sano, N.: Self-consistent device simulation of a-Si p-i-n solar cells and energy resolution analyses of capture and emission processes. J. Comput. Electron. **15**(4), 1554-1562 (2016)

国内学会発表

1. 鈴木 東, 吉田 勝尚, 佐野 伸行: a-Si p-i-n 太陽電池の自己無撞着シミュレーションとキャリアの捕獲生成過程の物理機構. IEICE Technical Report SDM2016-89, 59-64 (2016)

本研究以外の学術論文

- 1 Tachibana, F., Hirabayashi, O., Takeyama, Y., Shizuno, M., Kawasumi, A., Kushida, K., Suzuki, A., Niki, Y., Sasaki, S., Yabe, Y., Unekawa, Y.: A 27% active and 85% standby power reduction in dual-power-supply SRAM using BL power calculator and digitally controllable retention circuit. IEEE J. Solid-State Circuits, **49**(1), 118-126 (2014)
2. Niki, Y., Kawasumi, A., Suzuki, A., Takeyama, Y., Hirabayashi, O., Kushida, K., Tachibana, F., Fujimura, Y., Yabe, T.: A digitized replica bitline delay technique for random-variation-tolerant timing generation of SRAM sense amplifiers. IEEE J. Solid-State Circuits, **46**(11), 2545-2551 (2011)
3. Fujimura, Y., Hirabayashi, O., Sasaki, T., Suzuki, A., Kawasumi, A., Takeyama, Y. et al.: A configurable SRAM with constant-negative-level write buffer for low voltage operation with 0.149 μm^2 cell in 32nm high- κ metal gate CMOS. ISSCC Digest of Technical Papers, 348-349 Feb. (2010)
4. Hirabayashi, O., Kawasumi, A., Suzuki, A., Takeyama, Y., Kushida, K., Sasaki, S. et al.: A Process-Variation-Tolerant Dual-Power-Supply SRAM with 0.179 μm^2 Cell in 40nm CMOS Using Level-Programmable Wordline Driver. ISSCC Digest of Technical Papers, 458-459 Feb. (2009)
5. Kushida, K., Suzuki, A. et al.: A 0.7V Single-Supply SRAM with 0.495 μm^2 cell in 65nm

technology utilizing Self-Write-Back Sense Amplifier and Cascaded Bit Line Scheme. Symp. On VLSI Circuits Digest of Technical Papers, 46-47 Jun. (2008)

6. Suzuki, A., Kobayashi, T., Hamano, T., Hatada, H., Kawasumi, A. et al.: A 400MHz 4.5Mb synchronous BiCMOS SRAM with alternating bit-line loads. ISSCC Digest of Technical Papers, 146-147 Feb. (1996)
7. Suzuki, A., Kato, H.: A novel synchronous timing control for 200MHz mega-bits BiCMOS SRAM at 2.5V operation. Symp. On VLSI Circuits Digest of Technical Papers, 113-114 Jun. (1994)
8. Kato, H., Suzuki, A. Kobayashi, T. et al.: A 9ns 4Mb BiCMOS SRAM with 3.3V Operation. ISSCC Digest of Technical Papers, 210-211 Feb. (1992)
9. Urakawa, Y., Matsui, M., Suzuki, A., Urakawa, N., Sato, K., Hamano, T. et al.: 11.5 ns 1M x 1/256K x 4TTL BiCMOS SRAM's with voltage-and temperature-compensated interfaces. Symp. On VLSI Circuits Digest of Technical Papers, 69-70 Jun. (1989)
10. Matsui, M., Momose, H., Urakawa, Y., Maeda, T., Suzuki, A., Urakawa, N. et al.: An 8ns 1Mb ECL BiCMOS SRAM. ISSCC Digest of Technical Papers, 38-39 Feb. (1989)
11. Matsui, M., Ohtani, T., Tsujimoto, J., Iwai, H., Suzuki, A., Sato, K. et al.: A 25-ns 1-Mbit CMOS SRAM with loading-free bit lines. IEEE J. solid-state circuits, **22**(5), 733-740 (1987)